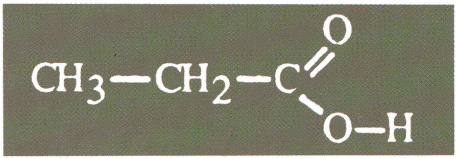
JEAN-NOËL VON DER WEID

# FORMULES DE CHIMIE

Toutes les formules de base groupées par ordre logique et expliquées




MARABOUT

MARABOUT ***SAVOIRS***

Afin de vous informer de toutes ses publications, **marabout** édite des catalogues régulièrement mis à jour. Vous pouvez les obtenir gracieusement auprès de votre libraire habituel.

# Formules de chimie

Collection dirigée par Pierre Vallaud

© 1989 Marabout, Alleur (Belgique).

Toute reproduction d'un extrait quelconque de ce livre par quelque procédé que ce soit, et notamment par photocopie ou microfilm est interdite sans autorisation écrite de l'éditeur.

Jean-Noël von der Weid

# Formules de chimie

MARABOUT

# CHIMIE ORGANIQUE

# CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique est celle des composés carbonés, que ceux-ci existent à l'état naturel ou qu'ils aient subi une synthèse.

Les corps organiques ne sont constitués que d'un nombre très restreint d'éléments chimiques. Le carbone, bien sûr, mais aussi presque toujours de l'hydrogène. Nombreux sont les corps à ne contenir que du carbone et de l'hydrogène : ce sont les carbures d'hydrogène ou *hydrocarbures*. L'élément oxygène est aussi contenu dans l'éthanol, l'acide acétique, l'acétone, le glucose.

Formules générales

Hydrocarbures $C_x H_y$

Composés organiques $C_x H_y O_z$

Acide acétique $CH_3COOH$

Acétone $CH_3COCH_3$

Ethanol $C_2H_5OH$

Glucose $C_6H_{12}O_6$

Dans les organismes vivants, deux familles de composés oxygénés jouent un rôle important : les *lipides*, formant les graisses et les huiles ; les *glucides*, que l'on trouve dans les sucres, la cellulose, ou l'amidon.

De nombreuses molécules, telles que certains acides aminés, maillons élémentaires des *protéines*, contiennent aussi l'élément azote. Beaucoup plus rare est la rencontre d'autres éléments dans les corps naturels, à savoir le soufre, le phosphore et l'iode. La présence des métaux, exceptionnelle, caractérise des molécules jouant un rôle biologique très important : magnésium, fer, cobalt.

## COVALENCE DES LIAISONS

De nombreux composés organiques existent sous forme de molécules ou macromolécules (assemblages d'atomes liés par des liaisons *covalentes*).

### PYROLYSES

Il s'agit de la décomposition d'une substance sous l'action de la chaleur.

**Pyrolyse du sucre**

Si nous chauffons lentement un tube à essais contenant quelques morceaux de sucre, de la vapeur d'eau se dégage et se condense sur les parois du tube. Lorsque la température atteint environ 300 °C, le sucre brunit : il se caramélise. A température plus élevée, des vapeurs inflammables se dégagent, alors qu'un résidu noir brillant se forme au fond du tube : du carbone presque pur.

**Pyrolyse du bois**

Disposons, dans un tube à essais, un peu de sciure de bois, et assujettissons un tube à dégagement. Nous chauffons alors fortement le tube contenant la sciure; elle brunit, et de la vapeur d'eau se dégage.
A l'intérieur de l'erlenmeyer, un liquide noirâtre surmonté d'un liquide plus clair se condense au bout du tube. La réaction finie, la sciure a été remplacée par un dépôt noir. C'est du charbon de bois, formé essentiellement de carbone.

## ALCANES

Les alcanes constituent les principaux hydrocarbures. On les rencontre dans les pétroles et les gaz naturels. Fort utilisés comme carburants en raison de l'exothermicité de leur combustion, ils sont également les produits de base de la pétrolochimie.

### Tétravalence du carbone

Numéro atomique de l'atome de carbone **Z=6**.

Sa structure électronique dans l'état fondamental $(K)^2$ $(L)^4$.
Le néon **Z=10**.

### Méthane

Molécule de méthane : $CH_4$

L'atome de carbone est lié à chaque atome d'hydrogène par une liaison covalente simple résultant de la mise en commun d'un doublet d'électrons :
géométriquement parlant, l'atome de carbone se trouve au centre d'un *tétraèdre régulier* dont chacun des sommets est occupé par un atome d'hydrogène. Des atomes moléculaires, *éclatés* ou *compacts*, permettent de visualiser la structure spatiale du méthane.

### Ethane

Le carbone étant tétravalent et l'hydrogène monovalent, la structure de l'éthane se voit en considérant que les deux atomes de carbone sont liés par une liaison covalente, chacun d'eux échangeant trois liaisons covalentes avec trois atomes d'hydrogène.
Si nous rompons l'une quelconque, elles sont toutes identiques. Des liaisons C-H, nous avons un atome d'hydrogène et un groupe éthyle $-CH_2-CH_3$. Sur ce dernier, nous pouvonsfixer un groupe méthyle $-CH_3$.

Molécule d'éthane : $C_2H_6$

A la température ordinaire, la molécule d'éthane passe sans cesse d'une *conformation* à une autre. On peut alors dire qu'il y a libre rotation autour de l'axe constitué par la liaison simple carbone-carbone.

Un corps nouveau de formule semi-développée apparaît :

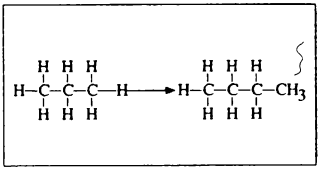
Propane $CH_3$ -$CH_2$ -$CH_3$

### Chaîne carbonée

Appelée aussi squelette carboné, c'est l'enchaînement des atomes de carbone constitutifs de la molécule. Lorsque n ≥ 4, nous allons constater qu'à valeur donnée de n correspondent plusieurs chaînes carbonées différentes. Considérons le cas où n = 4. Reprenons le modèle moléculaire du propane et remplaçons un des atomes d'hydrogène par un groupe méthyle -$CH_3$. Deux cas se présentent :

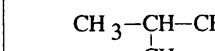
- on remplace l'un des atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone terminaux Résultat, un alcane à chaîne carbonée linéaire :

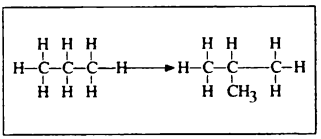
Butane
$CH_3$-$CH_2$-$CH_2$-$CH_3$



- on remplace l'un des atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone central. On obtient alors un alcane à chaîne carbonée ramifiée :

Méthyl propane





Formule brute du Butane et du Méthyle

$C_4H_{10}$

Mais leur structure étant différente, ce sont des *isomères*. Ils diffèrent par l'enchaînement des atomes de carbone qui les constituent, et présentent une isomérie de chaîne.

## NOMENCLATURE DES ALCANES

### Alcanes à chaîne droite

Les quatre premiers alcanes :
$1 \leq n \leq 4$ portent des noms consacrés par l'usage.

Butane, Ethane,
Méthane,
Propane.

Dans l'industrie, on nomme les alcanes *paraffines* ou *hydrocarbures paraffiniques.*

Les noms par lesquels on désigne les alcanes qui suivent, $n \geq 5$, comporteront toujours :

- la terminaison - *ane*.

Ainsi :

l'Hexane
CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3
ou
CH3-(CH2)4-CH3

Noms de quelques alcanes :

| | |
|---|---|
| 1 | Méthane $CH_4$ |
| 2 | Ethane $C_2H_6$ |
| 3 | Propane $C_3H_8$ |
| 4 | Butane $C_4H_{10}$ |
| 5 | Pentane $C_5H_{12}$ |
| 6 | Hexane $C_6H_{14}$ |
| 7 | Heptane $C_7H_{16}$ |
| 8 | Octane $C_8H_{18}$ |
| 9 | Nonane $C_9H_{20}$ |
| 10 | Décane $C_{10}H_{22}$ |
| 11 | Undécane $C_{11}H_{24}$ |
| 12 | Dodécane $C_{12}H_{26}$ |
| 20 | Eicosane $C_{20}H_{42}$ |
| 30 | Triacontane $C_{30}H_{62}$ |

### Groupes alkyle

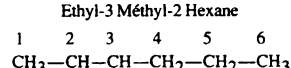
En retirant un atome d'hydrogène à un atome de carbone terminal d'un alcane, on obtient un groupe *alkyle* dont le nom s'obtient en remplaçant la terminaison du nom que porte l'alcane par la terminaison *-yle.*

Méthyle $-CH_3$
Propyle $-CH_2-CH_2-CH_3$
Ethyle $-CH_2CH_3$
Butyle
-CH2-CH2-CH2-CH3

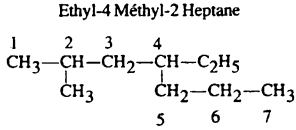
### Alcanes à chaîne principale ramifiée

Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée la plus longue (dite chaîne principale) détermine le nom de l'alcane. On numérote la chaîne principale de manière à avoir, dans *l'ordre où ils apparaissent* sur la chaîne, les plus petits indices possibles. On fait précéder le nom de l'alcane du nom de chaque groupe alkyle, suivi d'un tiret et de l'indice de l'atome de carbone porteur de ce groupe. Les groupes alkyles figurent dans l'ordre alphabétique, et on élide leur *-e* terminal.

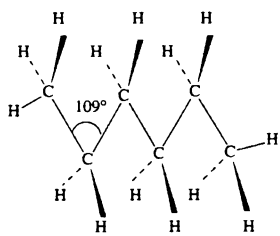
Ethyl-3 Méthyl-2 Hexane



Ethyl-4 Méthyl-2 Heptane



Chaîne carbonée en zig-zag de l'Hexane




### Hydrocarbures saturés cycliques

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés, c'est-à-dire dont tous les atomes de carbone sont *tétragonaux*. D'autres hydrocarbures tétragonaux diffèrent des alcanes par leur structure. Ce sont les *cyclanes*.

On peut construire des hydrocarbures cycliques, dès que $n$ est supérieur à 3 (pour $n = 3$ ou $n = 4$, les composés obtenus sont peu stables et très réactifs)... Ces molécules cycliques forment la famille des cycloalcanes

ou *cyclanes*.
Un alcane et un cyclane ne peuvent jamais être isomères.

Cyclanes $C_nH_{2n}$

## Quelques alcanes

A température ambiante, 20 °C, et sous pression atmosphérique, on distingue les alcanes linéaires suivants :

- *gazeux* en ce qui concerne les quatre premiers d'entre eux
(méthane, éthane, propane et enfin butane) ;

- *liquides* pour les principaux constituants des carburants, du naphta, du "white spirit", des huiles de graissage, etc ;

- *solides* lorsqu'ils ont plus de quinze atomes de carbone.

Températures d'ébullition

| n | isomère | température |
|---|---|---|
| 4 | - Butane | - 0,5 |
| | - Méthyl Propane | - 10 |
| 5 | - Pentane | 36 |
| | - Méthyl-2 Butane | 25 |
| | - Diméthyl-2,2 | 9 |

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ALCANES

## Combustions du méthane

Quand la combustion est complète (on parle de dioxygène *en excès*), le méthane brûle dans le dioxygène pour donner de l'eau ainsi que du dioxyde de carbone.

Combustion complète du Méthane

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Dans les conditions ordinaires de température ainsi

que de pression, les mélanges de méthane assortis de dioxygène sont *métastasables.* Ce qui signifie qu'ils paraissent stables; néanmoins un apport minime d'énergie peut déclencher la réaction, normale alors.
Lorsque le dioxygène est *en défaut,* la combustion est incomplète.

## HALOGÉNATION DES ALCANES ET DES CYCLANES

Les réactions de combustion détruisent le squelette carboné des alcanes ; les alcanes sont des hydrocarbures saturés : les seules réactions qui gardent leur chaîne carbonée sont des *réactions de substitution.* Durant celles-ci, un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs atomes d'un autre élément. Les halogènes, par exemple, sont à l'origine de produits très intéressants.

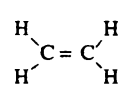
## ALCÈNES ET ALCYNES

Alcanes et cyclanes constituent des hydrocarbures saturés. Alcènes et alcynes des hydrocarbures insaturés. Ils sont entre autres l'élément fondamental de l'industrie des matières plastiques.

Alcènes non cycliques
$C_nH_{2n}$

L'hydrocarbure le plus simple présentant une double liaison carbone-carbone C = C est l'*éthylène* .

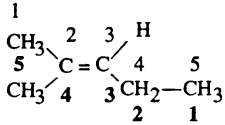
Formule semi-développée de l'Ethylène (ou Ethène)



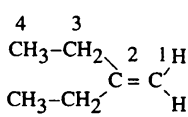
Si l'on remplace un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule d'éthylène par des groupes alkyle, on obtient une nouvelle famille d'hydrocarbures qui donnent

une double liaison carbone-carbone : les *alcènes*. La présence de la double liaison est signalée par la terminaison *-ène* suivie d'un indice de position. La chaîne principale est la chaîne carbonée la plus longue **passant par la double liaison**. Elle est numérotée de façon à donner aux atomes de carbone trigonaux les indices les plus petits possibles.

Méthyl-2 Pentène-2



Ethyl-2 Butène-1



L'hydrocarbure le plus simple avec la liaison triple carbone-carbone est l'*acétylène*.

Acétylène ( ou Ethyne)



Alcynes non cycliques

$C_nH_{2n-2}$

## COMPOSÉS AROMATIQUES

"Composés cycliques constitués à partir du benzène et de ses dérivés". Tableau de quelques-uns des composés aromatiques :

Benzène $C_6H_6$

Toluène $C_7H_8$

O-xylène $C_8H_{10}$

M-xylène $C_8H_{10}$

Ethylbenzène $C_9H_{10}$

Naphtalène $C_{10}H_8$

Anthracène $C_{14}H_{10}$

Phénol $C_6H_5OH$

Aniline $C_6H_5NH_2$

### LE NOYAU BENZÉNIQUE

Il est formé par un ensemble plan de six atomes de carbone liés par un squelette de liaisons simples et par une liaison délocalisée sur l'en-

semble du cycle. Ainsi il peut subir des réactions d'addition et de substitution.

### Addition du dichlore sur le benzène

Placé à la lumière, un mélange de dichlore et de vapeur de benzène réagit en donnant des fumées blanches d'*hexachloro-1,2,3,4,5,6 cyclohexane* suivant la réaction d'équation :

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

L'initiation de cette réaction naturelle est *photochimique.*

### Addition du dihydrogène sur le benzène

Ce n'est que vers 200 °C, sous une pression de 40 bars et en présence d'un métal finement divisé jouant le rôle de catalyseur, que trois molécules de dihydrogène s'additionnent sur une molécule de benzène pour donner du cyclohexane selon l'équation-bilan :

$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

### Action du dibrome sur le benzène

Quand on verse un peu de dibrome liquide dans du benzène en excès, une solution homogène rouge qui n'évolue pas se forme, même à la lumière. Mais une réaction vive se produit si l'on introduit dans ce mélange un peu de poudre de fer. Le mélange se décolore et l'on observe un dégagement gazeux d'hydrogène HBr.

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

Le *bromobenzène* $C_6H_5Br$ est obtenu par substitution d'un atome d'hydrogène du benzène par un atome de brome. Quant au *dibromobenzène,* il comporte trois isomères de position - comme le xylène.

La réaction ne peut se pro-

duire qu'en présence d'un catalyseur, le bromure de fer $FeBr_3$ formé dans le milieu réactionnel (nommé *in situ*) par la réaction annexe :

$$2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$

RAPPEL

Le catalyseur joue le rôle d'accroître la vitesse d'une réaction. En gros, il n'est pas consommé durant la réaction, n'apparaît pas dans son équation-bilan. Néanmoins, il se révèle souvent indispensable, car, sans lui, la réaction naturelle mais extrêmement lente ne pourrait être observée.

Réaction de formation du dibromobenzène

$$C_6H_5Br + Br_2 \rightarrow C_6H_4Br_2 + HBr$$

Action du dichlore sur le benzène

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

Action de l'acide nitrique sur le benzène

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

**Chimie organique, biologie et médecine**

Il est indéniable que l'apport de la chimie aux sciences biologiques est essentiel.

Les constituants les plus fréquents (lipides, glucides, protides), fort difficiles à reproduire, sont ceux qui jouent le rôle le plus important en biologie. Leur genèse, les transformations qu'ils subissent dans l'être vivant posaient deux problèmes : celui de la biogenèse, celui du métabolisme, et un troisième plus essentiel, le secret de la vie.

Car la réfutation de la force vitale, quand bien même elle avait été suggérée par l'éventualité de synthétiser des molécules naturelles assez simples, pouvait être extrapolée. De là à penser que la vie ne serait qu'une succession d'actes chimiques...

### Nouvelle frontière

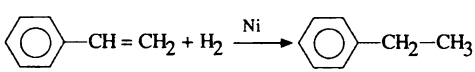
Ainsi, un travail concerté devenait indispensable entre des chimistes organiciens et

des biologistes. Voici la naissance d'une discipline frontière : la biochimie.
Celle-ci, avec l'éclosion de la chimie organique et du concept de molécules, vint à s'interroger sur les processus de synthèses et de transformations des constituants des êtres vivants, autrement dit sur leur métabolisme.
Grâce à l'élargissement de son champ d'étude, la biochimie a pu identifier des aspects moléculaires encore celés derrière les aspects phénoménologiques de l'écologie. La systématique s'intéresse de plus en plus à la structure de leurs molécules constitutives.

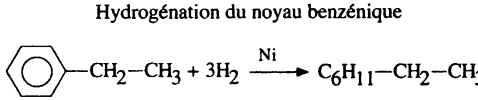
## L'AROMATICITÉ

La réactivité chimique des molécules aromatiques est conditionnée par deux faits : à la fois une modification des liaisons et une stabilisation générale de la molécule. Quant aux réactions d'addition, elles sont plus rares et difficiles qu'avec les alcènes. L'eau et le chlorure d'hydrogène n'ont pas d'action sur les composés aromatiques. Mais prenons l'exemple typique du styrène, traité par le dihydrogène, avec un catalyseur au nickel.

Réaction de la chaîne type Alcène




Hydrogénation du noyau benzénique



# PÉTROLES ET GAZ NATURELS

Ils sont à l'heure actuelle les matières premières de base de la chimie organique. Les pétroles sont des mélanges complexes; il faut d'abord les fractionner pour séparer leurs principaux constituants. Puis on procède à différentes opérations liées à la finalité des produits considérés.
Les *reformage* et *craquage catalytiques* génèrent des essences avec indice d'octane élevé ; le *vapocraquage* mène à l'éthylène et au propène.

### Les gaz naturels

Ce sont des mélanges dont le constituant de base est le méthane (souvent associé à d'autres alcanes, à du diazote à du sulfure d'hydrogène ou à du dioxyde de carbone). De par sa composition, on peut utiliser le gaz naturel aussi bien comme combustible que comme matière première.

### Les pétroles

Ils sont principalement constitués par des *hydrocarbures* ; le nombre d'atomes de carbone de leurs molécules varie de un, pour le méthane, à plus de trente.
Le pétrole brut est un liquide noir, généralement plus léger que l'eau.
Le raffinage est exécuté par *di* par *dis*ser le pétrole brut en "coupes" d'hydrocarbures de propriétés suffisamment voisines afin qu'on puisse leur donner, en *distillation fractionnée* qui permet de diviser le pétrole brut en "coupes" d'hydrocarbures de propriétés suffisamment voisines pour pouvoir leur donner, en bloc, la même utilisation. Le processus est le suivant : l'unité de distillation est constituée d'un four tubulaire et d'une grande colonne à plateaux. Puis, les distillats extraits, à l'état de vapeur en tête de la colonne ou à l'état liquide par prélèvement latéral dans certains plateaux, sont condensés ou refroidis dans

des appareils formés de tubes de faible diamètre.

De nombreux pétroles sont très riches en gazole et en fiouls qu'il faut, pour une grande part, transformer en produits plus légers, pour obtenir, par exemple, une plus grande quantité d'essences automobiles : c'est le rôle joué par le *craquage catalytique*. Il consiste à "casser" les molécules des produits pétroliers lourds, donc à les dissocier et à les recomposer en molécules de produits plus légers, c'est-à-dire plus volatils.

Le *reformage catalytique*, lui, sert à modifier la structure des hydrocarbures des essences légères afin d'augmenter leur indice d'octane. On peut utiliser trois réactions.

L'*isomérisation* transforme les alcanes à chaîne droite en alcanes ramifiés dont l'indice d'octane est bien meilleur. Cette opération s'effectue en présence d'un catalyseur - un métal noble qui est activé par de l'acide chlorhydrique à basse température (- 150 °C).

La *cyclisation*, qui donne, par déshydrogénation, des cyclanes à partir des alcanes linéaires au même nombre d'atomes de carbone.

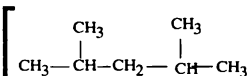
La *déshydrocyclisation* permet de transformer des alcanes linéaires en composés aromatiques par le processus de déshydrogénation et formation de cycles. Ces réactions se font à 500 °C environ.

En isomérie optique, deux isomères ayant la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière, soit à droite, soit à gauche, sont dits optiquement actifs.

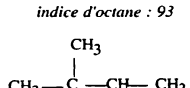
***ISOMERISATION***

$CH_3$-$(CH_2)_5$-$CH_3$

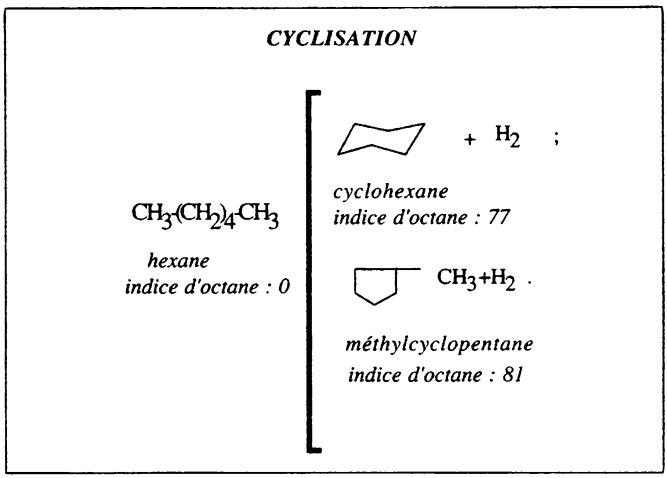
*heptane*
*indice d'octane : 0*

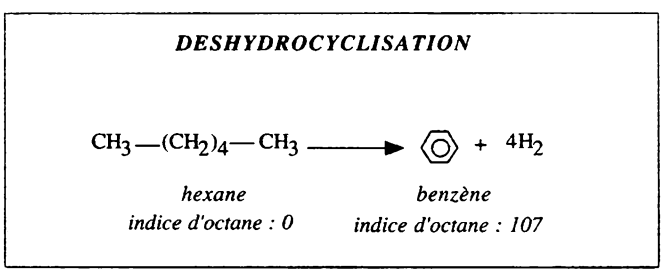


*diméthyl-2,4 pentane*
*indice d'octane : 93*



*Tryméthyl-2,2,3 butane*
*indice d'octane : 100*




Ces trois types de réaction se produisent à une température de quelque 500 °C, en présence d'un catalyseur. Sa nature et sa composition dépendent de la *charge* traitée et des produits que l'on veut obtenir de préférence. Il s'agit en général de platine déposé sur de l'alumine.

Un mélange de produits est ainsi obtenu, dont plus de 80 pour 100 constituent l'*essence de reformage*, appelée aussi *reformat*. Ce mélange, qui est un très bon constituant pour les carburants, fournit aussi un fondement intéressant pour tout ce qui est du domaine de la pétrolochimie.

## OBTENTION D'ALCÈNES

Ils comptent parmi les produits fondamentaux de la chimie organique. Ainsi l'éthylène, le propène et le butadiène sont obtenus par le *vapocraquage* d'éthane et de naphtas. Ce processus est un craquage thermique qui s'effectue sans catalyseur mais en présence de vapeur d'eau.

Rôle de la vapeur d'eau et élimination du carbone

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Ethylène obtenu à partir de l'éthane

$$CH_3—CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$$

Ethylène obtenu à partir du butane

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow 2\,CH_2 = CH_2 + H_2$$

Propène obtenu à partir du butane

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH = CH_2 + CH_4$$

On le constate, le vapocraquage conduit toujours à un mélange de divers produits (dihydrogène, méthane, éthylène, propène, butadiène, essence-fuel) que des distillations fractionnées permettent ensuite de séparer.

En conclusion, la chimie organique est avant tout, de nos jours, la chimie des dérivés du pétrole. Ce qui donne matières plastiques, détergents...

Production française (1986)

de composés aromatiques

| | |
|---|---|
| Benzène..... | 605 588 t |
| Toluène..... | 37 905 t |
| Xylènes..... | 112 840 t |

de composés éthyléniques

| | |
|---|---|
| Ethylène.... | 2 263 515 t |
| Propène..... | 1 307 706 t |
| Butadiène.. | 291 590 t |

# COMPOSÉS ORGANIQUES OXYGÉNÉS

L'oxygène, après le carbone et l'hydrogène, est l'élément le plus répandu dans les molécules organiques.

## Liaisons de l'atome oxygène

**Oxygène**

Numéro atomique : $Z = 8$

Structure électronique : $(K)^2(L)^6$

Néon : ( $Z = 10$ )

La covalence de l'oxygène est deux; son atome peut donc établir soit deux liaisons simples, soit une liaison double.

## Alcools et éther-oxydes

Remplaçons l'un des atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau par un groupe alkyle : nous avons alors un *alcool.*

Méthanol

$CH_3—O—H$

Ethanol

$CH_3—CH_2—O—H$

Formule générale d'un alcool à chaîne carbonée saturée

$C_nH_{2n+1}OH_1$

souvent notée R-OH

Si la chaîne carbonée est faite de trois atomes de carbone, ou plus, il peut exister plusieurs alcools *isomères de position.*

Nous obtiendrons de cette façon, par exemple :

Propanol-1

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$

Propanol-2

$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

Si deux groupes alkyle remplacent les atomes d'hydrogène, nous obtenons un *éther-oxyde.*

Ether-oxyde

Formule générale

$R—O—R'$

Formule brute $C_2H_6O$

| Alcool | Ether-oxyde |
|---|---|
| $CH_3CH_2OH$ | $CH_3OCH_3$ |

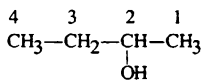
Oxyde de diméthyle ou méthoxyméthane

$CH_3—O—CH_3$

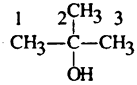
## Nomenclature des alcools

La terminaison *-ol* suivie de l'indice de position du groupe hydroxyle sur la chaîne carbonée caractérise les alcools. La chaîne accorde le plus petit indice possible au porteur du groupe -OH.

Butanol-2



Méthyl-2 propanol-2



Il y a deux manières de former le nom d'un éther-oxyde. La première consiste à le faire précéder de *oxyde de*.

La seconde, en mettant *-oxy* à la place de *-yle*.

Oxyde d'éthyle et de méthyle
ou Méthoxy-éthane



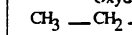
## Quelques alcools et éther-oxydes

Les alcools sont des liquides incolores à température ordinaire, de moins de dix atomes de carbone en chaîne droite. Leur masse volumique est voisine de 0,8 $kg.dm^{-3}$. Les éther-oxydes sont beaucoup plus volatils et moins solubles dans l'eau. Ils sont, en général, liquides à température normale.

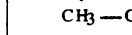
Méthanol $CH_3OH$
Ethanol $CH_3—CH_2OH$
Propanol-1 $CH_3—CH_2—CH_2OH$
Propanol-2 $CH_3—CHOH—CH_3$
Butanol-1 $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$
Butanol-2 $CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$
Méthyl-2 Propanol-1 $(CH_3)_2CH—CH_2OH$
Méthyl-2 Propanol -2 $(CH_3)_3C—OH$

Oxyde de diméthyle

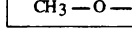
Oxyde de diéthyle



Oxyde d'éthyle ou de méthyle



Oxyde de méthyle et de propyle

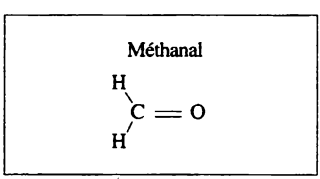


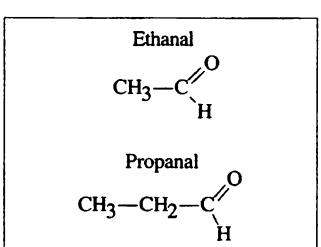
Le *méthanol*, que l'on obtient à partir de mélanges de monoxyde de carbone et

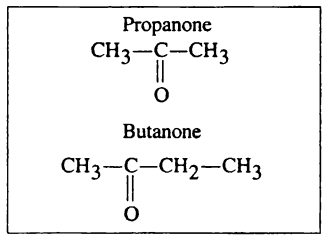
de dihydrogène est l'un des composés essentiels de la chimie organique industrielle.

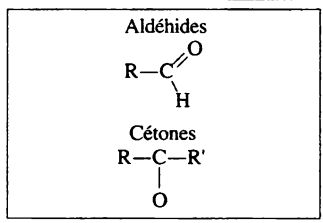
L'*éthanol* est un très bon solvant réservé à de nombreux usages. On l'utilise également à la synthèse d'un très grand nombre d'esters. L'*oxyde de diéthyle* (éther éthylique en pharmacie) est un excellent solvant. Cependant, comme il est trop volatil et inflammable, il ne peut être employé à grande échelle dans l'industrie.

**Aldéhydes et cétones**



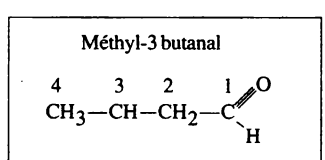



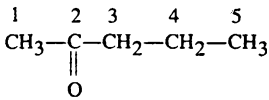

C'est un exemple de raccourci de la liaison carbone-oxygène.

Le nom d'un aldéhyde dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné, mais le *-e* final est remplacé par la terminaison *-al.*



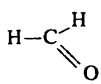

Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné, mais le *-e* final est remplacé par la terminaison *-one.*

Pentanone-2

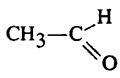


## Aldéhydes et cétones les plus courants

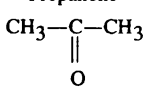
Méthanal



Ethanal



Propanone

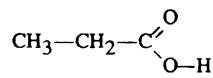


Le propanone est surtout connu sous le nom d'*acétone* qui est un solvant très souvent utilisé. C'est également le composé essentiel pour la synthèse du méthacrylate de méthyle ; sa polymérisation donne des matières plastiques.

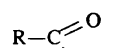
## Acides carboxyliques et esters

L'acide carboxylique est un composé obtenu grâce au remplacement de l'atome d'hydrogène lié au carbone par un groupe alkyle.

Acide propanoïque

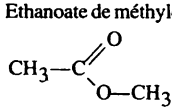


Formule générale des acides carboxyliques

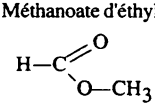


On obtient un ester si, dans la molécule d'un acide carboxylique, l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle est remplacé par un groupe alkyle.

Ethanoate de méthyle

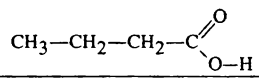


Méthanoate d'éthyle

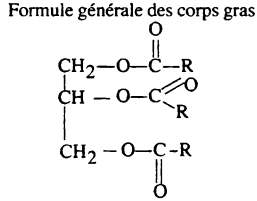


Le nom d'un acide carboxylique dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée en remplaçant le *-e* final par *-oïque*, le tout précédé du mot **acide.**

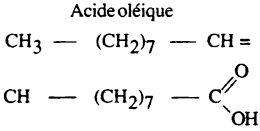
Acide butanoïque



Formule générale des corps gras



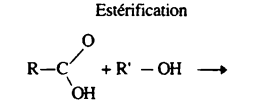
Acide oléique



## ESTÉRIFICATION

L'action directe d'un acide carboxylique sur un alcool débouche sur un ester, suivant l'équation-bilan :

Estérification



L'estérification et l'hydrolyse sont deux réactions inverses se produisant dans les mêmes conditions expérimentales. L'état final est le même, qu'il s'agisse alors d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool ou d'ester et d'eau. Dans cet état, les quatre corps coexistent : nous obtenons l'équilibre chimique. D'où l'emploi de la double flèche.



## OXYDORÉDUCTION

Ce terme, très vaste, englobe les réactions de transferts d'électrons entre des espèces chimiques. Comme les molécules forment un tout et qu'il est parfois difficile d'assigner à un atome déterminé la perte ou le gain d'électrons survenu durant un transfert, la notion de degré d'oxydation a été introduite pour créer des généralisations. Le degré d'oxydation d'un élément dans une molécule est un nombre qui caractérise un

ensemble de propriétés de cet élément : il met au jour la façon dont les liaisons seront rompues au cours des réactions autres que les réactions d'oxydoréduction.

L'oxydation est une perte d'électrons.

Une réduction est un gain d'électrons.

Une entité chimique (ion, molécule, atome) qui perd des électrons est un réducteur.

Une entité chimique qui gagne des électrons est un oxydant.

Rappel

Oxydation = perte d'électrons
Réduction = gain d'électrons
Entité chimique perdant des électrons = réducteur
Entité chimique gagnant des électrons = oxydant.

**Classification électrochimique des métaux**

- Le fer est un métal plus réducteur que le cuivre.

- Les ions $Cu^{2+}$ sont plus oxydants que les ions $Fe^{2+}$.

- Le cuivre est un métal plus réducteur que l'argent.

- Les ions $Ag^{+}$ sont plus oxydants que les ions $Cu^{2+}$. Il existe donc bien une relation d'ordre entre les pouvoirs réducteurs des trois métaux : fer, cuivre et argent.

- Le métal zinc est plus réducteur que le métal fer.

- Le métal plomb est moins réducteur que le métal fer.

- Le métal plomb est plus réducteur que le métal cuivre.

- Les métaux des couples situés au-dessous du couple $H_3O^+/H_2$ sont attaqués. Leur oxydation par les ions hydronium dégage du dihydrogène. Ils sont plus réducteurs que le dihydrogène.

- Les métaux des couples situés au-dessus du couple $H_3O^+/H_2$ ne sont pas attaqués. Au contraire, leurs cations sont réduits par le dihydrogène. Ils sont alors moins réducteurs que le dihydrogène.

## OXYDORÉDUCTION (GÉNÉRALISATION)

Nous avons vu que les réactions d'oxydoréduction se produisaient en solution aqueuse. Toutefois, des réactions par voie sèche peuvent aussi comporter des échanges électroniques.
Quant à la réaction du dichlore sur le sodium : elle n'est pas spontanée ; elle est *naturelle* (une fois initiée, la réaction se poursuit d'elle-même) ; elle est exothermique.

Equation-bilan

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

La réaction du sodium sur le dichlore s'accompagne d'un échange d'électrons. C'est donc une réaction d'*oxydoréduction par voie sèche.*
La réaction du dioxygène sur le magnésium n'est pas spontanée ; elle est très exoénergétique (libération d'énergie thermique et lumineuse).

Equation-bilan

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$$

La réaction du carbone sur le dioxygène est naturelle. Toutefois, elle nécessite une initiation thermique. Le produit de la réaction, le dioxyde de carbone, est un corps moléculaire.

Equation-bilan

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

La combustion du magnésium dans le dioxyde de carbone se fait naturellement,

avec un fort dégagement de chaleur, et à la suite d'une initiation thermique.

Equation-bilan

$$2Mg + CO_2 \longrightarrow 2(Mg^{2+} + O^{2-}) + C$$

## Electronégativité

Les atomes d'un élément sont d'autant plus électronégatifs qu'ils produisent plus aisément des anions et qu'ils donnent plus difficilement des cations.

Chaque élément comprend ainsi un nombre mesurant l'électronégativité de ses atomes. Dans l'échelle dite *de Pauling*, ce nombre varie de 4,0 pour le fluor, l'élément le plus électronégatif, à 0,7 pour le césium, l'élément le moins électronégatif.

Lorsqu'une liaison s'établit entre deux atomes de nature différente, le plus électronégatif a tendance à accaparer les électrons.

- Si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est grande, le transfert d'électrons de l'un vers l'autre sera important. Les deux atomes ont une interaction *ionique*.

- Cependant, si leur différence d'électronégativité est faible, le transfert d'électrons sera de peu d'importance. Il s'agit alors d'une liaison covalente polarisée.

Grâce aux électronégativités, la connaissance de la polarité des liaisons constituées durant les réactions permet d'étendre les notions d'oxydoréduction (dans la mesure où les transferts d'électrons ne sont que partiels).

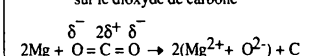
---

Une oxydation est une réaction durant laquelle un élément a sa charge qui augmente. Ainsi, quand cet élément :

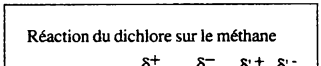
- cède un ou plusieurs électrons ;
- forme une liaison avec un élément plus électronégatif que lui ;
- cesse d'être lié à un élément qui est moins électronégatif que lui .

Une réduction est une réaction durant laquelle un élément a sa charge qui diminue. Ainsi, quand cet élément :
- gagne un ou plusieurs électrons ;
- constitue une liaison avec un élément moins électronégatif que lui ;
- cesse d'être lié à un élément plus électronégatif que lui.

Réaction du magnésium sur le dioxyde de carbone



Réaction du dichlore sur le méthane



Il faut signaler aussi que les réactions d'oxydoréduction par voie sèche ont un rôle à jouer dans la préparation des métaux, par exemple.
Dans la nature, la plus grande partie des éléments métalliques existent à l'état de sulfures, d'oxydes, de chlorures, etc. Dans tous ces corps, ils se trouvent associés à des éléments plus électronégatifs qu'eux.

A l'état naturel, les éléments métalliques se trouvent sous forme oxydée.

On utilise des réducteurs très variés : carbone, monoxyde de carbone, dihydrogène. Mais on peut aussi réaliser la réduction à la cathode d'une cellule d'*électrolyse ignée.*
Ce procédé sert à la préparation industrielle de l'aluminium. Un élément tellement réducteur qu'il est pratiquement impossible d'obtenir par voie chimique.
Les réactions d'oxydation par voie sèche ont été déterminantes également en ce qui concerne la conquête de l'espace. Les fusées sont propulsées grâce à l'expulsion à grande vitesse d'un mélange gazeux, vitesse d'autant plus grande que la température des gaz est élevée.

Ces gaz doivent donc provenir de réactions aussi exothermiques que possible.

## ELECTROLYSE EN SOLUTION AQUEUSE

L'eau peut également participer directement à des réactions d'oxydoréduction.

Oxydation de l'eau en dioxygène selon la demi-équation

$$3H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$$

Réduction de l'eau en dihydrogène selon la demi-équation

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Pour effectuer l'électrolyse de l'eau, la présence d'un électrolyte est indispensable. L'eau pure contient des ions H3O+ et OH- provenant de son autoprotolyse, mais en concentration très faible. Donc, elle est un mauvais conducteur de l'électricité. Il est donc nécessaire, pour effectuer l'électrolyse de l'eau, de lui ajouter un électrolyte dont les ions, qui aideront au passage du courant dans la solution, ne doivent pas donner de réactions parasites aux électrodes. Aussi utilise-t-on soit l'acide sulfurique, soit les hydroxydes de potassium ou de sodium.

La présence de fortes surtensions rend délicate la prévision des réactions lors d'une électrolyse. Considérer les potentiels d'oxydoréduction reste nécessaire.

## PILES ET CORROSION

Nous constatons, en étudiant de près quelques réactions d'oxydoréduction naturelles, que certaines ont des effets souhaitables, que d'autres, en revanche, peuvent s'avérer nuisibles.

Si nous disposons d'un générateur électrochimique, nous pouvons "détourner" le flux d'électrons généré par réaction d'oxydoréduction.

Ce que l'on nomme un *générateur électrochimique* est un dispositif qui permet de recueillir de l'énergie électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction naturelle, en évitant le contact direct des réactifs.

### Accumulateurs

Il s'agit d'un dispositif électrochimique dont la réaction de fonctionnement est *renversable*.

Quand il fonctionne en générateur, il est alors le siège de la réaction naturelle d'oxydoréduction entre les couples qui le composent. Il se décharge.

En revanche, à la charge, il marche comme un récepteur et est le siège d'une électrolyse, réaction non naturelle, inverse de la réaction naturelle de décharge.

Une batterie au plomb est un générateur électrique qui emploie le plus souvent les propriétés électrochimiques d'un couple oxydant-réducteur. Pour ce qui est de l'accumulateur au plomb, c'est le couple oxydoréducteur peroxyde de plomb-plomb, en solution sulfurique. Cet appareil comporte un empilage d'électrodes positives, de séparateurs et d'électrodes négatives.

Il existe trois sortes de piles : saline, alcaline et au lithium

### Corrosion

C'est l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique a tendance à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. La corrosion est dite *humide* lorsque les agents oxydants sont en solution, *sèche* dans le cas contraire.

### Corrosion par voie sèche

A température ordinaire, l'oxydation de l'aluminium par le dioxygène *n'est pas spontanée.*

Un apport thermique amorce la réaction qui *est naturelle.*

Une forte énergie thermique et lumineuse donne une réaction *exoénergétique :*

$$2Al + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Al_2 O_3$$

Oxyde d'aluminium ou alumine :

ions aluminium $Al^{3}$

ions oxyde $O^{2-}$

La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone de l'atmosphère peuvent donner sur les métaux une couche d'oxyde hydraté ou de carbonate. Trois possibilités s'offrent :

- la couche est perméable au dioxygène, l'oxydation se poursuit, le métal est *corrodable* ( par exemple le fer) ;

- la couche est imperméable au dioxygène, l'oxydation est superficielle, le métal est *passivé* (par exemple, l'aluminium, le chrome et le titane) ;

- la couche d'hydrocarbonates ne protège pas parfaitement, mais la corrosion est extrêmement lente (par exemple, le zinc, le plomb, le cuivre).

## Corrosion par voie humide

Un facteur favorable à la corrosion est la présence de dioxygène et d'eau. Il en est de même pour les ions.

Les ions fer

demi-équation de l'oxydation du fer

$$Fe \longrightarrow 2e^{-} + Fe^{2+}$$

Les ions hydroxyde

par réduction d'eau

$$2\,H_2O + 2e^{-} \longrightarrow 2OH^{-} + H_2$$

Les ions hydroxyde

par réduction du dioxygène dissous

$$1/2\,O_2 + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow 2OH^{-}$$

La corrosion, dite *électrochimique*, fait intervenir des *micropiles*. A la cathode (pôle positif) de la micropile a lieu la réduction. A l'anode (pôle négatif) a lieu l'oxydation.

Réaction naturelle entre les deux couples

$O_2/H_2O$ et $Fe^{2+}/Fe$

$$Fe + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2OH^{-}$$

### Protection contre la corrosion

La corrosion humide détruit environ le cinquième de la production mondiale des pièces métalliques. La protection du fer et de l'acier est donc un objectif prioritaire.

- Si on ajoute du chrome de fer à l'acier, on obtient de l'*acier inoxydable*. Il contient parfois, en plus, des métaux tels que le nickel ou le molybdène.

- Si on ajoute une couche imperméable protectrice, on évite ainsi le contact du métal avec l'air. Il existe plusieurs possibilités : un revêtement non métallique (émail, peinture, vernis, film de plastique, etc.) ; une couche métallique réalisée soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, etc.), soit par galvanisation (couche de zinc) ; une réaction chimique, la parkérisation. Pour l'aluminium, on anodise.

- Si le fer reçoit un courant d'électrons, il a une protection cathodique. Pour cela, soit on l'inclut à un circuit électrique, où le pôle négatif est relié au fer ; soit on le relie à une anode *sacrificielle* qui subit l'oxydation à sa place.

## STÉRÉOCHIMIE

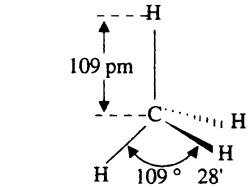
La stéréochimie étudie la forme ou, plus exactement, la structure des molécules, à savoir le mode de composition et la distribution topologiques de leurs éléments atomiques constituants.
La stéréochimie proprement scientifique suppose que la molécule soit définie comme système ordonné et hiérarchisé de sous-systèmes atomiques.
Toutefois, la problématique de la stéréochimie n'a été véritablement fondée que lorsque l'existence d'isomères différant par l'*activité optique* fut reconnue. Cette activité consiste en la propriété qu'ont certaines solutions organiques de faire en sorte qu'elles modifient la

polarisation de la lumière.
La stéréochimie a une importance pratique et théorique fondamentale. Elle a permis l'étude des mécanismes de réaction, mais aussi celle des composés naturels. Des investigations ont mené à la différenciation et à l'identification des glucides, des terpènes, des stéroïdes, des protides.

### Quelques structures

Certaines molécules types ont été établies grâce à différents moyens physiques comme la diffraction des rayons X. Rappelons la structure de la molécule de méthane : ($CH_4$).
Au centre d'un tétraèdre régulier aux sommets duquel figurent les quatre atomes d'hydrogène, l'atome de carbone.
L'angle des liaisons C - H est de 109° 28' ; les distances entre les noyaux des atomes C et H sont égales à 109 pm. Ces nombres sont donnés uniquement pour fournir une idée de la précision des mesures de longueurs et d'angles (ces valeurs correspondent à la *géométrie d'équilibre* de la molécule de méthane).

Géométrie
de la molécule de Méthane



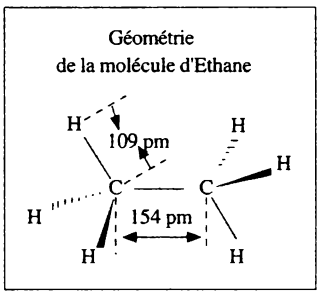

Les traits pleins et étroits représentent des liaisons **dans le plan**

Le symbole ▬ indique une liaison **placée devant**

Le schéma ⋯ indique une liaison **vers l'arrière.**

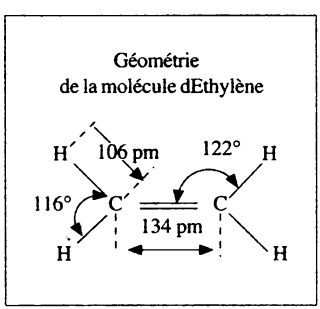
L'enchaînement de deux atomes de carbone tétraédriques est réalisé au sein de la molécule d'éthane : $CH_3$- $CH_3$.
L'ensemble des chaînes d'hydrocarbures saturés est fait de l'assemblage d'atomes de carbone tétraédriques. Réalisées avec des

modèles moléculaires, elles apparaissent sous la forme de zig-zags.




### Carbone trigonal

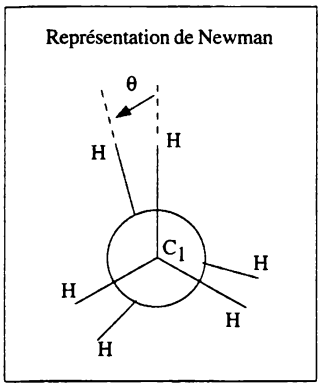
On nomme ainsi cet atome lorsqu'il échange des liaisons avec seulement trois autres atomes. Ainsi, dans l'éthylène ($CH_2 = CH_2$) et les alcènes.




L'important est que les trois liaisons d'un carbone trigonal soient coplanaires et qu'elles forment entre elles des angles voisins de 120°. La molécule d'éthylène, elle, est plane ; en effet, la deuxième liaison entre les deux atomes de carbone bloque la rotation autour de l'axe C = C. La molécule de benzène, elle, est plane, sa forme est celle d'un hexagone régulier. Le cercle, dans l'hexagone, représente un nuage de six électrons, répartis le long du cycle : nous nous trouvons alors en présence du sextet aromatique.

### La molécule d'éthane

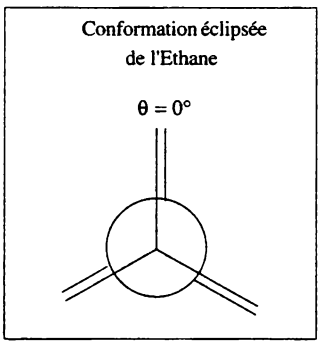
Si nous filmons cette molécule durant sa libre rotation, l'une des images du film représente un des états instantanés de la molécule : nous obtenons une des *conformations* de l'éthane, parmi le nombre illimité de toutes les conformations possibles. On peut la reproduire à l'aide du *mode de représentation de Newman.*

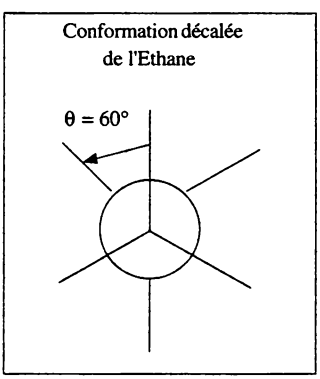



L'état de rotation instantané de l'éthane *de derrière* qui se trouve en rapport avec l'éthane *de devant* est parfaitement défini par l'angle thêta. Certaines conformations, parmi toutes celles possibles, sont intéressantes par leurs symétries.

Pour thêta = 0°, 120°, 240°, 360°, les liaisons C - H de derrière sont totalement masquées par les liaisons C - H de devant.
C'est alors une *conformation éclipsée.*

Pour thêta = 60°; 180°, 300°, les liaisons $C_2$ - H (en projection de Newman) sont celles des bissectrices des angles déterminés par les liaisons $C_1$ - H. Il s'agit alors de la conformation décalée.



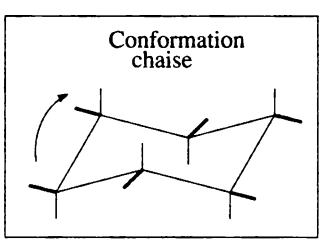



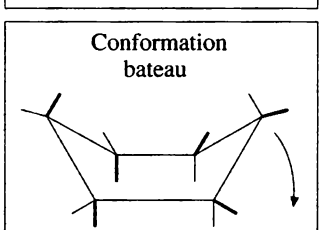

Si l'on aborde le côté énergétique, on constate qu'il existe, entre les atomes d'hydrogène, des forces répulsives générées par les interactions électrostatiques : l'énergie d'interac-

tion existant entre les deux groupements - $CH_3$ est d'autant plus faible que la distance entre les atomes d'hydrogène est plus grande. Ainsi, lorsque l'angle thêta est très faible, des forces de répulsions électroniques importantes se manifestent entre les atomes portés par le carbone de derrière et ceux qui sont liés au carbone de devant.
L'énergie de la molécule d'éthane est donc minimale dans la conformation décalée et maximale dans la conformation éclipsée.

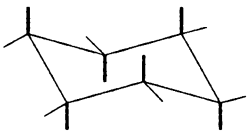
Il faut toutefois souligner que l'on ne peut isoler de l'éthane en conformation décalée, ou de l'éthane en conformation éclipsée. Il y a passage permanent par toutes les conformations : c'est en cela que consiste la libre rotation.

La molécule de cyclohexane nous permettra d'aborder le côté géométrique du problème. Cette molécule est un hydrocarbure saturé, cyclique, de formule $C_6H_{12}$ . Si l'on confère au cycle la configuration d'une *chaise,* celui-ci se boucle facilement. Nous avons établi une distinction entre les *liaisons axiales* (elles sont verticales) et les *liaisons équatoriales* (elles sont sensiblement horizontales). Si l'on soulève la partie gauche de la chaise, on obtient la *conformation bateau.* En abaissant la proue du bateau, selon la flèche, nous avons l'"autre conformation chaise". La chaise et le bateau constituent des conformations différentes de cet hydrocarbure saturé cyclique qu'est le cyclohexane.



Autre conformation chaise

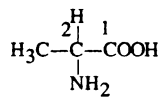


Nous constatons, au regard des figures ci-dessus, deux éléments :
d'une part, l'interconversion "conformation chaise" et "autre conformation chaise" a la possibilité de s'effectuer par un passage par la conformation bateau. Cette opération ne nécessite la rupture d'aucune liaison ; d'autre part, durant la transformation de la "conformation chaise" et "autre conformation chaise", les liaisons axiales deviennent équatoriales et inversement.

### Carbone asymétrique

Nombre de composés existent, dans lesquels un atome de carbone est lié à quatre atomes ou groupes *tous différents*. Ce carbone est dit *asymétrique.*

Acide amino-2 propanoïque (ou Alanine)



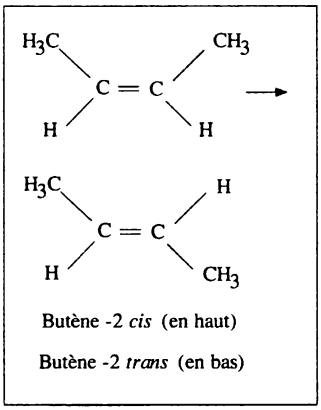

Quand un atome de carbone tétraédrique porte quatre groupes différents, il y a seulement deux façons de disposer ces groupes autour de l'atome de carbone. On obtient des composés isomères non superposables, qui apparaissent comme les images l'un de l'autre dans un miroir plan.
L'alanine possède un atome de carbone asymétrique. Sa molécule existe sous deux formes isomères : ce sont des *énantiomères.*
La *chiralité* (du grec *kheir,* la main) est la propriété que possède une molécule de ne

pas être superposable à son image dans un miroir plan. Les molécules ayant un seul carbone asymétrique deviennent alors chirales.

### Configuration

La configuration d'un atome est définie par la répartition spatiale des différents groupes que porte cet atome. Un atome de carbone asymétrique a deux configurations différentes, image l'un de l'autre dans un miroir plan. En revanche, un carbone qui n'est pas asymétrique n'en a qu'une seule.
Pour qu'il y ait passage d'une configuration à une autre, il est nécessaire que se produise la rupture d'un certain nombre de liaisons. Mais il n'en est rien pour le passage d'une conformation à une autre.

Notons que le passage de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* d'un alcène implique la rupture de la liaison $\pi$ entre les deux atomes de la double liaison.



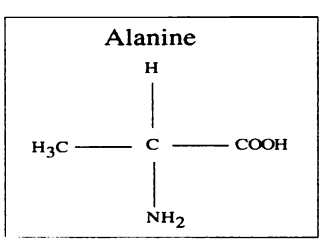

Butène -2 *cis* (en haut)

Butène -2 *trans* (en bas)

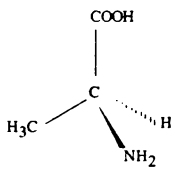
Ces deux isomères constituent donc deux configurations d'un même alcène.

### Mélange racémique

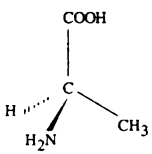
L'alanine, produite de façon industrielle, est un mélange équimoléculaire de ses énantiomères. Ce mélange racémique est un mélange équimoléculaire des deux énantiomères d'une même molécule chirale.



Enantiomère *A*




Enantiomère *B*




L'*alcool* est une molécule organique où le groupement hydroxyle - OH est lié à un atome de carbone tétraédrique.
Quelques exemples mettront en lumière le principe de construction des alcools à partir des alcanes.

Prenons l'éthane $C_2H_6$ dont l'ensemble des atomes d'hydrogène sont équivalents. On obtient un seul alcool :

$CH_3—CH_2—OH$

En revanche, la molécule de propane $C_3H_8$ comprend deux groupes d'atomes d'hydrogène qui ne sont pas équivalents. Par substitution d'un atome d'hydrogène *terminal,* nous avons un alcool de formule :

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$

Si la substitution intervient sur un atome d'hydrogène *central,* nous obtenons l'alcool suivant :

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

Le méthyl-2 propane peut générer deux alcools différents dont les formules respectives sont les suivantes :

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}—CH_3$$

et

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—OH$$

Les alcools sont regroupés en différentes classes dont la définition est fondée sur le nombre de groupements carbonés que porte le carbone fonctionnel.

### Alcools primaires

Méthanol

$H-CH_2-OH$

Ethanol

$CH_3-CH_2-OH$

Propanol-1

$CH_3CH_2-CH_2-OH$

Butanol-1

$CH_3CH_2CH_2-CH_2-OH$

### Alcools secondaires

Propanol-2

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Butanol-2

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

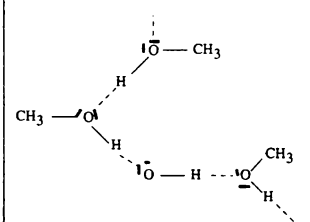
### Alcool tertiaire

Méthyl-2, Propanol-2

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

La liaison O - H a un caractère polaire. Il s'établit de ce fait entre les molécules d'alcool des interactions attractives nommées *liaisons hydrogène*. C'est ainsi que l'atome d'hydrogène d'un groupement O-H interagit avec un des doublets d'électrons non liants porté par l'atome d'hydrogène d'une molécule voisine.

Liaisons Hydrogène dans le Méthanol



Il y a ainsi interaction de chaque molécule d'alcool en moyenne avec deux de ses voisines ; les alcools sont alors dits *liquides associés*.
La température d'ébullition d'un alcool est très supérieure à celle de l'alcane dont il dérive. A masses molaires voisines, les alcools bouillent à des températures supérieures à

celles des alcanes. Nous réalisons donc que les liaisons hydrogène rendent le passage de l'état liquide à celui de vapeur difficile.
Pour nous rendre compte de la *miscibilité* de l'eau, il est nécessaire de considérer, par commodité, deux parties dans les molécules d'alcool.

Le groupement - OH, qui est polaire, est capable de générer des liaisons hydrogène : c'est la partie *hydrophile* de la molécule d'alcool.

Comme les liaisons qu'elle comporte ne sont pas polaires, la chaîne carbonée ne peut générer de liaisons hydrogène. Les molécules d'eau tendent à s'écarter d'elle : il s'agit de la partie *hydrophobe* de la molécule d'alcool.

Des propriétés particulières sont conférées à l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle par la charge positive $+\delta$ portée par cet atome : tous les alcools réagissent sur le métal sodium avec dégagement gazeux de dihydrogène et un alcoolate de sodium.

$$R{-}OH + Na \longrightarrow RO^- + Na^+ + 1/2\ H_2$$

Le degré d'oxydation de l'élément sodium, dans cette réaction, passe de 0 à 1 : le sodium est oxydé. L'élément hydrogène subit donc une réduction. La réaction entre un alcool et le sodium est une réaction d'oxydoréduction.

Les alcools peuvent perdre une molécule d'eau si on les chauffe en présence d'un catalyseur (acide sulfurique ou alumine $Al_2O_3$ ). Une déhydratation qui peut être intermoléculaire ou intramoléculaire. On obtient d'abord un éther-oxyde, l'oxyde d'éthyle, *l'éther des pharmaciens.* Puis on obtient un alcène : l'éthylène.

Réaction intermoléculaire

$$CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

Réaction intramoléculaire

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH2 + H_2O$$

De même que les carbures d'hydrogène, les alcools peuvent subir une oxydation totale en dioxyde de carbone et eau lorsqu'ils se trouvent en présence d'un excès de dioxygène. Cette réaction est fort intéressante, car très exothermique.

Si l'on se place dans des conditions plus douces, l'oxydation des alcools peut être réalisée sans destruction de la chaîne carbonée. Il s'agit alors d'une *oxydation ménagée.*

### Oxydation ménagée par le dioxygène

Si nous chauffons doucement quelques $cm^3$ d'éthanol dans un bécher, un mélange d'air et de vapeur d'éthanol va bientôt surmonter le liquide. Plaçons au-dessus de celui-ci un fil de cuivre chauffé au rouge. L'incandescence du fil demeure, car il sert de support et de catalyseur à la réaction exothermique d'oxydation de la réduction. Si nous mettons au-dessus du bécher un papier filtre, la coloration rose qui apparaît dénote la présence d'un aldéhyde. Par ailleurs, un papier pH humidifié vire au rouge, ce qui met en évidence la présence d'un acide : l'acide éthanoïque.

Dans le bécher se produisent donc deux réactions d'oxydation : celle de l'éthanol en éthanal, puis celle de l'éthanal en acide éthanoïque. Voici les équations-bilan de ces deux réactions en phase gazeuse.

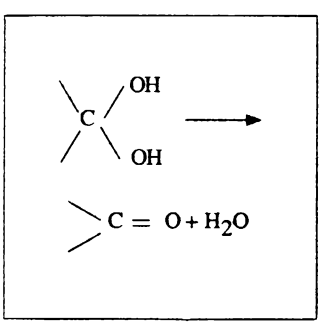
Réaction de l'Ethanol en Ethanal

$$CH_3CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

Réaction de l'Ethanal en Acide éthanoïque

$$CH_3CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CO_2H$$

Jusqu'à présent, nous avons limité notre étude aux monoalcools, à savoir les alcools qui ne présentent qu'un seul groupement hydroxyle - OH. Voyons maintenant des corps dont la molécule porte plusieurs groupements - OH : il s'agit de polyalcools ou polyols.
Nous ne prendrons pas en compte les corps où les deux groupements - OH sont liés à un même atome de carbone. Ces corps sont en général instables et se déshydratent spontanément pour générer un dérivé carbonylé, un cétone ou un aldéhyde, selon :

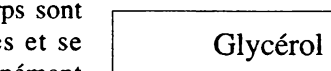



Si la molécule porte deux groupements - OH, il s'agit d'un *diol.* Voici leurs positions :

Glycol

Parmi les corps présentant trois groupements hydroxyles, les *triols,* le plus important est le propanetriol-1, 2, 3, qui est plus connu sous le nom de glycérol.

Glycérol




**Propriétés physiques**

Elles dépendent de la présence de plusieurs groupements hydroxyle ; une présence multiple qui a pour conséquence une nette évolution de certaines propriétés par rapport aux alcools : le plus grand nombre de groupements - OH par molécule permet à chacune d'elles, en effet, d'échanger

un plus grand nombre de liaisons hydrogène. D'où une cohésion nettement plus grande du liquide dont les caractéristiques sont :

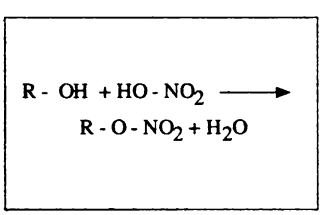
une viscosité élevée, car les molécules, reliées entre elles en de nombreux endroits, glissent difficilement les unes par rapport aux autres ;

une température d'ébullition élevée ;

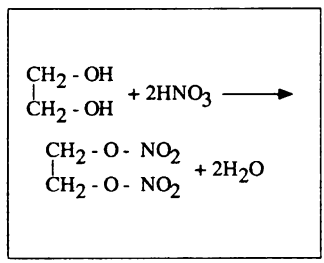
enfin, le caractère hydrophile des groupements - OH permet au glycérol et au glycol de se mélanger à l'eau en toutes proportions.

### Propriétés chimiques

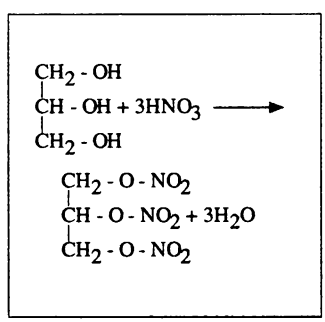
L'acide nitrique réagit sur le groupement hydroxyle - OH qui va générer un nitrate d'alkyle.




L'éthane-diol-1, 2 génère un dinitrate par action de l'acide nitrique concentré.




L'action de l'acide nitrique fumant sur le glycérol, très dangereuse, génère un trinitrate.




Le corps obtenu, un liquide improprement appelé *nitroglycérine,* est très instable et explose au moindre choc et à la moindre élévation de température.

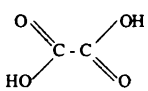
# ACIDES CARBOXYLIQUES

Un acide carboxylique est un corps dont le groupement est le suivant :

Groupement carboxyle

Plusieurs groupements carboxyle caractérisent certaines molécules. Il s'agit des polyacides carboxyliques.

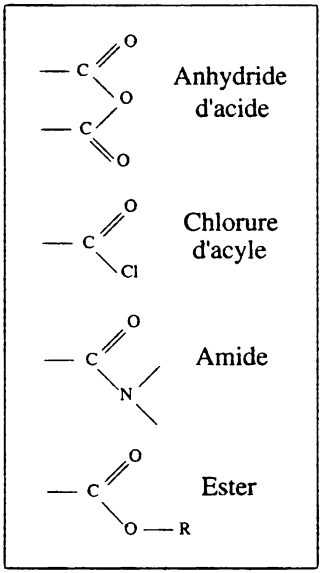
Acide éthanedioïque
(ou Acide oxalique)



A l'intérieur du groupement carboxyle, l'atome de carbone central a trois voisins : il est *trigonal*. Ce qui implique que les quatre atomes soient coplanaires et que les angles de liaison soient voisins de 120°. La tétravalence du carbone est satisfaite, car l'atome de carbone échange deux liaisons simples et une liaison double. La longueur de la liaison double carbone - oxygène est inférieure à celle de la liaison simple correspondante.
Ce que l'on peut constater en se référant à la structure de la molécule d'acide méthanoïque.

### Fonctions dérivées

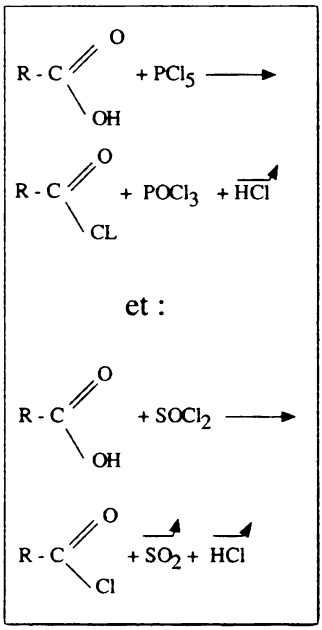
Bien qu'ils soient des corps très répandus dans la nature, les acides carboxyliques ont néanmoins peu d'applications directes, hormis les acides gras à longue chaîne qui servent à la fabrication des savons et, accessoirement, des bougies.
Les acides carboxyliques sont donc en général transformés en de nouveaux composés. Voici divers dérivés de l'acide carboxylique :



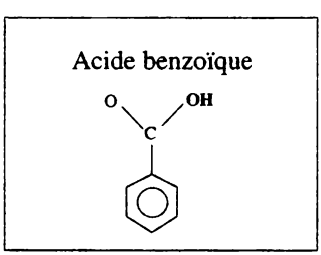

Les anhydrides d'acide et les chlorures d'acyle ne sont utilisés que comme réactifs intermédiaires en synthèse organique. Esters et amides servent à de nombreuses synthèses.

### Chlorures d'acyle

L'action du pentachlorure de phosphore $PCl_5$ ou du chlorure de thionyle $SOCl_2$ sur un acide carboxylique mène à la substitution du groupe - OH par un atome de chlore - Cl. Voici les équations-bilan :

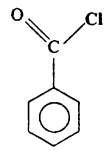



La dénomination des chlorures d'acyle provient du remplacement du suffixe -*oïque* de l'acide par le suffixe -*oyle*.



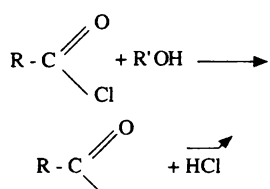
donne :

Chlorure de benzoyle



### Utilisation d'un chlorure d'acyle

Les chlorures d'acyle réagissent sur les alcools pour générer un ester et du chlorure d'hydrogène selon l'équation-bilan :

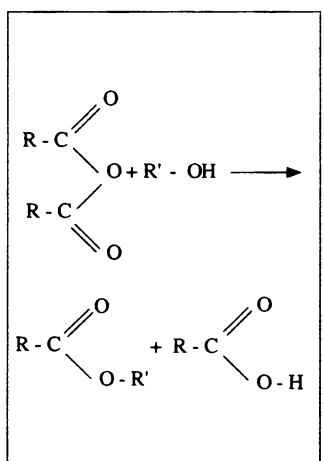


Une telle réaction est *rapide, totale et non renversable.* Elle sert, en général, à préparer des esters qui dérivent d'alcools coûteux.

### Utilisation d'un anhydride

Les anhydrides d'acide sont moins réactifs que les chlorures d'acyle ; en revanche, ils le sont nettement plus que les acides.

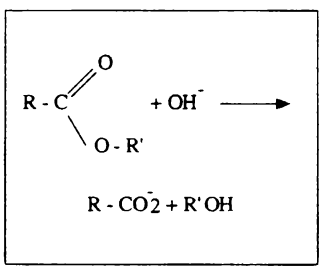
A température modérée, ils réagissent avec les alcools pour former un ester et l'acide dont ils dérivent :



Ici, la réaction est *totale,* car l'acide carboxylique constitué est sans action sur l'ester produit.

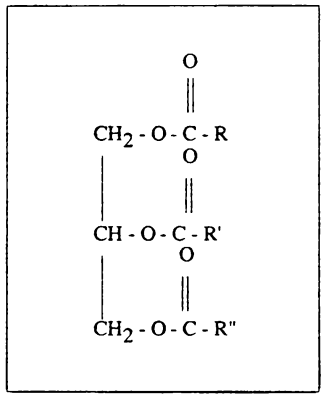
### Saponification des esters

La réaction de saponification consiste en l'action des ions hydroxyle OH sur un ester. Elle fournit l'alcool et l'anion carboxylate.




Cette réaction, contrairement à la réaction d'hydrolyse, est *non renversable.* En effet, les ions carboxylate ne réagissent aucunement sur les molécules d'alcool. Si le nombre d'ions $OH^-$ est suffisant, la réaction de saponification est *totale.*

Un exemple d'ester naturel nous est donné par les *corps gras* qui comportent à 95 pour 100 des triesters carboxyliques du glycérol. Voici leur formule générale :




Les acides correspondants sont nommés *acides gras.* Généralement, ils comportent une chaîne non ramifiée dont le nombre d'atomes de carbone varie entre quatre et vingt-deux. Par ailleurs, certains font état d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Il s'agit alors d'acides gras *insaturés.*

Les corps gras, comme tous les esters, peuvent subir l'hydrolyse et la saponification. L'hydrolyse des graisses animales est réalisée en milieu acide, à chaud et sous pression. La saponification mène aux carboxylates de sodium : il s'agit alors de savons.

### Amines et amides

Ce sont eux qui introduisent l'azote dans la matière vivante.

L'azote est un élément essentiel de la matière vivante. Après le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, il est l'élément le plus répandu dans les produits organiques naturels. On le retrouve dans les molécules d'acides aminés qui forment, par condensation, les *protéines*. On le rencontre également dans les acides nucléiques qui génèrent et transmettent l'information génétique. Et également dans l'hémoglobine qui transporte du dioxygène dans les organismes, dans la chlorophylle à l'origine de la photosynthèse.

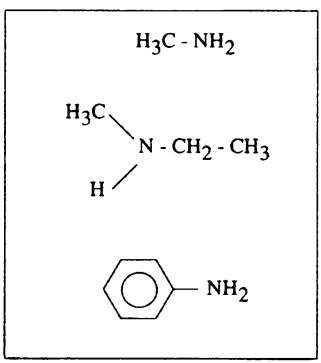
L'azote organique, présent dans les protéines végétales, avance le long de la chaîne alimentaire. A chaque étape, une part d'azote organique retourne dans le sol, ou avec les débris végétaux, ou avec les excréments et les cadavres d'animaux. Des micro-organismes agissent sur ces matières et transforment l'azote organique en azote minéral : une partie de l'azote organique redevient du diazote $N_2$ et retourne dans l'atmosphère, alors qu'une autre revient à l'état d'ions, à nouveau assimilables par les plantes. C'est un *cycle de l'azote* qui s'établit de cette façon.

Une autre composante de ce cycle correspond à la fixation du diazote atmosphérique par certaines bactéries.

Le plus simple des composés hydrogénés de l'azote est l'ammoniac. Pour ce qui est de sa structure, l'atome d'azote se trouve au sommet d'une pyramide à base triangulaire ; il échange trois liaisons covalentes simples N - H et possède un doublet d'électrons, engagé dans aucune liaison. C'est de ce doublet *non liant* que dépendent certaines des propriétés physiques et chimiques de l'ammoniac. Grâce à lui, la molécule à un caractère basique.

### Amines

Ce sont les corps que l'on obtient en remplaçant un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule $NH_3$ par des groupements carbonés, alkyles, ou aryles. En voici quelques exemples :

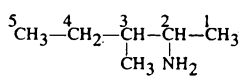



Les deux premières molécules sont appelées *aliphatiques*. La troisième est une amine *aromatique ;* en effet, le groupement - $CH_3$ est porté par un atome du cycle aromatique.

Le nom d'une amine, de formule générale NRR'R", est formé en faisant précéder le mot *amine* par le nom des groupements, classés par ordre alphabétique.

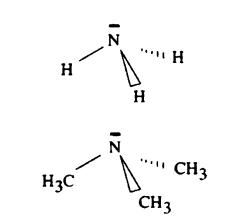
Les amines primaires sont quelquefois considérées comme dérivant des carbures d'hydrogène par substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement amine - $NH_2$. On considère de ce fait le groupement - $NH_2$ comme un substituant dont on repère la position le long de la chaîne.

Amino-2,
Méthyl-3 Pentane




L'atome d'azote possède, dans les molécules d'amines, un doublet non liant ; la disposition des liaisons est la même dans ces deux molécules.

Molécules d'Amines



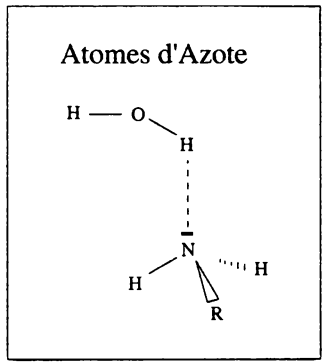
Cette structure pyramidale rend le doublet non liant fort accessible aux réactifs électrophiles

Les propriétés physiques des amines dépendent de leur structure.

Elles dégagent une odeur désagréable qui ressemble à celle de l'ammoniac.

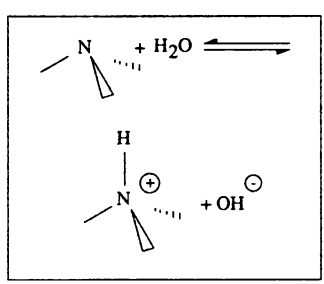
Les amines primaires et secondaires ont des températures d'ébullition supérieures à celles des alcanes de masse molaire voisine. Cela provient des liaisons hydrogène qui peuvent se manifester entre les molécules d'amines.

Les amines ayant moins de cinq atomes de carbone sont solubles dans l'eau. Puis, la solubilité décroît et devient négligeable. L'atome d'azote de toutes les amines forme en effet un site hydrophile, car les molécules d'eau peuvent générer des liaisons hydrogène avec le doublet non liant.




**Propriétés basiques**

Les amines, tel l'ammoniac, peuvent capturer un proton $H^+$. Leurs solutions aqueuses sont basiques, car elles constituent le fondement de la réaction limitée :




Dans les amines aromatiques, l'interaction entre les électrons délocalisés du

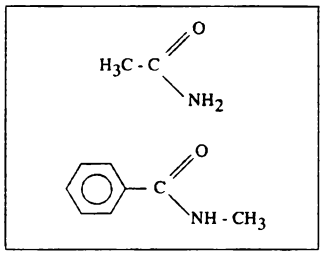
cycle aromatique et le doublet d'électrons non liant de l'atome d'azote provoque une disponibilité moindre de ce doublet. Les amines aromatiques sont donc des bases plus faibles que les amines aliphatiques.

### Propriétés nucléophiles

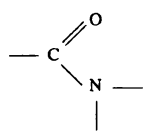
Son nom l'indique : un réactif nucléophile se trouve attiré par les *noyaux*, à savoir par les sites chargés d'électricité positive. Etant donné le rôle fondamental du carbone en chimie organique, un réactif nucléophile est une espèce chimique qui peut "attaquer" un atome de carbone portant une charge excédentaire positive. Cela distingue la nucléophilie de la basicité.

### Amides

Nous savons que les amides sont des corps dérivant des acides carboxyliques par remplacement du groupement - OH par un groupement - $NH_2$ ou alors - NH - $R_1$. En voici des exemples :

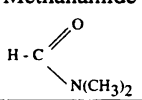



Enchaînement du groupement Amide




Lorsque l'atome d'azote est remplacé par des groupes carbonés, le nom de l'amide est précédé de la mention *N-alkyl* ou *N-aryl.* Ainsi :

*N*- Diméthyl Méthanamide




### Polyamides

Ce sont des polymères de condensation où le groupement amide est répété tout

au long de la chaîne. Pour qu'il y ait polymérisation, chaque molécule doit nécessairement comporter deux *points d'ancrage :* les corps que l'on emploie dans la synthèse des polyamides ont tous deux des groupements fonctionnels.

L'un des polyamides les plus courants est le Nylon 6-6. On l'obtient en faisant réagir de l'acide hexanedioïque sur le diamino-1,6 hexane. Chacun de ces corps possèdent deux groupements fonctionnels identiques.

Acide hexanedioïque

$HO_2C - (CH_2)_4 - CO_2H$

Diamino-1,6 hexane

$H_2N - (CH_2)_6 - NH_2$

L'acide hexanedioïque est un diacide plus connu sous le nom d'acide adipique. Le diamino-1,6 est une diamine dont le nom courant est hexaméthylènediamine.

Un autre polyamide, très répandu, est le rilsan qui est obtenu à partir d'un seul corps pur. De par sa conformation, le rilsan est un corps appelé *acide aminé.*

On utilise, pour fabriquer le rilsan, l'acide amino-11 undécanoïque, dont la formule est :

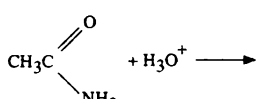
Acide amino-11

$H_2N - (CH2)_{10} - CO_2H$

## Hydrolyse des amides

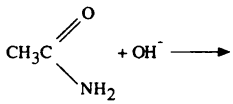
Le groupement amide possède une grande stabilité. Malgré tout, il peut être détruit par un chauffage prolongé, soit en milieu acide, soit en milieu basique. Ainsi, avec de l'éthanamide, on a :

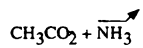
En milieu acide



$CH_3CO_2H + NH_4^+$

En milieu basique





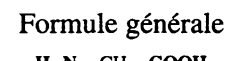
Il est alors aisé de régénérer l'acide carboxylique.

## ACIDES AMINÉS ET PROTÉINES

Les acides aminés possèdent deux groupes fonctionnels différents : le groupe *acide carboxylique -COOH* ainsi que le groupe *amine -$NH_2$*.

Les acides α-aminés (ou α-amino-acides) sont des composés comprenant un groupe acide carboxylique - COOH et un groupe amine - $NH_2$, greffés sur un atome de carbone semblable.

Formule générale

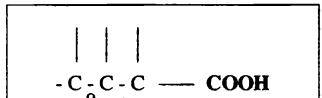


Pour ce qui est de la nomenclature, on fait précéder le nom de l'acide carboxylique dont dérivent les acides aminés du préfixe *amino*, suivi du numéro de l'atome de carbone lié au groupe - $NH_2$.

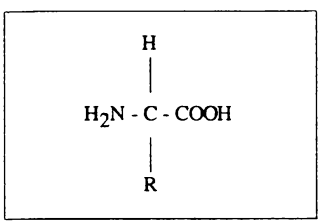
L'alanine provient de l'acide propanoïque $CH_3$ - $CH_2$ - COOH ; le groupe - $NH_2$ est porté par le carbone 2 ( l'atome de carbone du groupe - COOH est toujours numéroté **1**). Le nom international de l'alanine sera donc : *acide amino-2 propanoïque.*

Dans un acide carboxylique, le groupe fonctionnel se trouve toujours à l'extrémité de la chaîne. L'atome de carbone directement lié au groupe - COOH est encore appelé *carbone en α* du COOH.

Les atomes suivants seront respectivement en β γ, etc.



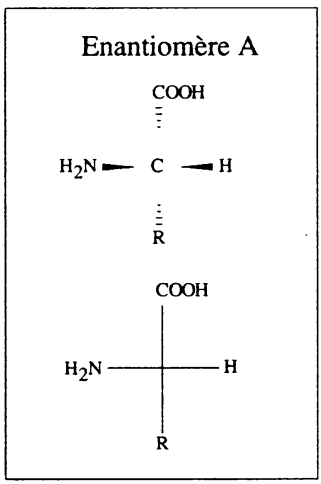
La formule générale des acides α-aminés dénote que l'atome de carbone en α du groupe - COOH porte quatre constituants différents (sauf pour la glycine où R s'identifie à H). Nous sommes donc ici en présence d'un atome de carbone asymétrique :

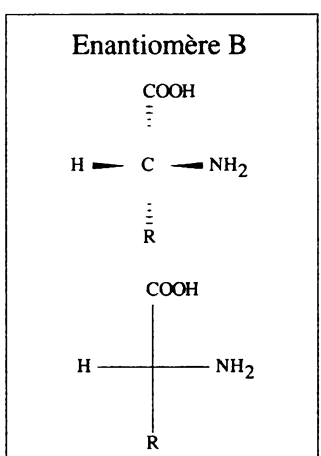



Les molécules d'acides α-aminés, autres que la glycine, sont donc chirales. Deux molécules énantiomères correspondent à chaque acide α-aminé. Elles sont images l'une de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables.

Pour les acides aminés, nous disposerons toujours verticalement les groupes R et COOH , ce dernier étant systématiquement placé en haut.

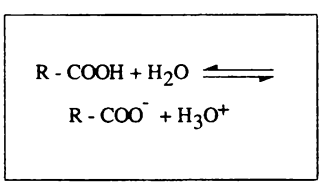
Avec cette convention, on voit que dans l'énantiomère A le groupe $H_2N$ se projette à gauche, et que dans l'énantiomère B, $NH_2$ se projette au contraire à droite.



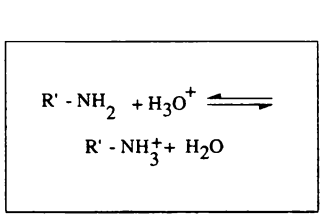



Fondamentale dans la chimie des acides aminés est la présence, au sein de la même molécule, de deux groupements fonctionnels antagonistes, l'un acide : - COOH, l'autre basique : - $NH_2$.
En milieu très acide, le groupe - COOH est fort peu ionisé.

Nous savons en effet que l'équilibre d'ionisation d'un acide carboxylique régresse presque entièrement s'il y a excès d'ions $H_3O+$.




En revanche, dans ces conditions, le groupe - $NH_2$ est presque entièrement protoné. La réaction est classique :




En ce qui concerne les pH intermédiaires, on remarque l'ionisation simultanée des deux groupes formels antagonistes : le groupe acide - COOH cède un proton alors que le pôle basique - $NH_2$ s'en empare. Il s'agit là d'une véritable réaction acide-base *intermoléculaire.* D'où un équilibre entre la forme moléculaire de l'acide aminé et une forme doublement ionisée, globalement neutre, que l'on nomme *amphion* ou encore *zwitterion.*
Une double ionisation des amino-acides explique leur grande solubilité dans l'eau, mais leur faible solubilité dans la majeure partie des solvants organiques.

Le *point isoélectrique* provient du fait qu'il existe, pour chaque amino-acide, un pH particulier ($pH_i$ ) pour lequel la concentration de l'amphion est maximale.
Le problème est intéressant, car, pour chaque pH $pH_i$, l'acide aminé se trouve presque entièrement sous forme d'ion dipolaire. Placé dans un champ électrique,

cet ion, globalement neutre, ne subit aucune migration.

Le $pH_i$ du point isoélectrique est caractéristique de chaque acide aminé. Il est proche de 6 pour les acides aminés *classiques,* comme la glycine ou l'alanine. Il se situe en pH beaucoup plus acide pour les acides aminés diacides, comme l'acide glutamique. En revanche, il est placé en milieu basique pour les acides aminés à chaîne basique, comme l'arginine.

### La liaison peptidique

Elle résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupe - COOH d'un acide aminé et le groupe - $NH_2$ d'un autre acide aminé.

Comment passe-t-on des peptides aux protéines ? Le groupe - COOH d'un dipeptide peut réagir avec le groupe - $NH_2$ d'un nouvel acide aminé. On obtient un tripeptide qui se termine aussi par un COOH, et qui à son tour, etc.

Progressivement, on passe ainsi des peptides aux protéines. Néanmoins, la distinction entre les deux n'est pas stricte. Généralement, quand une molécule compte moins de 35 acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques, on parle de peptide. Le mot protéine est attribué aux peptides à nombre de maillons plus élevé. Certaines protéines peuvent comporter jusqu'à 26 000 acides aminés et ont des masses molaires considérables.

Les protéines sont, par excellence, des macromolécules.

Les biochimistes, pour décrire la structure d'une protéine, se placent à trois niveaux différents : ils distinguent les structures primaire, secondaire et tertiaire.

### Structure primaire

La connaissance des acides aminés et l'ordre dans lequel ils sont reliés définissent la structure primaire d'une protéine.

Par exemple, un *tripeptide* (Ala, Ser, Cys : alanine, sérine, cystéine) donne six peptides de structures primaires différentes :

Ala . Ser. Cys
Ser . Cys . Ala
Cys . Ala . Ser

Ala . Cys . Ser
Ser . Ala . Cys
Cys . Ser . Ala

Avec seulement une vingtaine d'acides aminés, la nature construit environ $10^{12}$ de protéines.

Pour déterminer la structure primaire d'une protéine, il est nécessaire, d'abord, d'isoler et de purifier la protéine. Ensuite de déterminer la nature chimique et les proportions des acides aminés qu'elle contient, par *hydrolyse totale* de la protéine. Si la taille est trop importante, on pratique une *hydrolyse partielle,* soit chimique, soit enzymatique. Des enzymes permettent d'effectuer des hydrolyses extrêmement sélectives ; la coupure de la chaîne se passe juste avant, ou juste après, tel ou tel amino-acide, à l'exclusion de tout autre. La *chrymotrypsine,* par exemple, une hormone pancréatique, facilite l'hydrolyse sélective des liaisons peptidiques dont le groupe carbonyle découle d'amino-acides aromatiques. Il s'agit d'abord de travailler à la séparation et à l'identification des morceaux. A cette fin, les biochimistes ont à leur disposition une technique de pointe : la *chromatographie.*

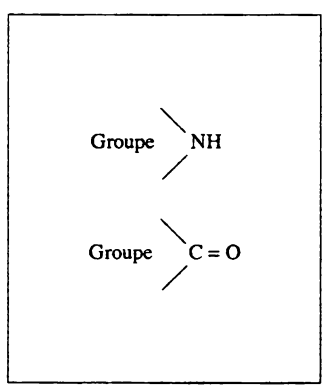
Cette méthode d'analyse chimique a une efficacité beaucoup plus grande que celle de tous les autres procédés de fractionnement. On est en mesure de séparer les produits, pourvu qu'ils aient des propriétés différentes face aux deux phases en présence : la plus infime différence est amplifiée par nombre d'échanges.

Ajoutons qu'à cette qualité, il est possible de travailler sur les composés les plus fragiles qui sont capables d'être traités en solution à la température ambiante. La chromatographie est le procédé de préparation le plus pratique pour des substances aussi diverses que les acides aminés ou les terres rares, difficiles à isoler des mélanges qui en contiennent plusieurs homologues.

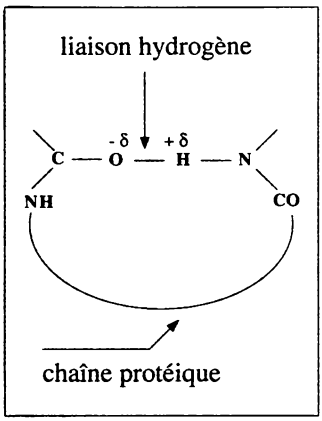
Pour avoir la possibilité de séparer des amino-acides et, surtout, de les isoler en quantité suffisante, on emploie la *chromatographie sur colonne.* Cette colonne comprend un tube de verre vertical rempli d'une substance solide adéquate. On introduit le mélange d'acides à séparer en haut de la colonne, puis on élue en laissant s'écouler un solvant de composition convenable. Les acides aminés sont alors décrochés du support et élués à des vitesses différentes ; à la sortie, on les recueille les unes après les autres.

**Structure secondaire**

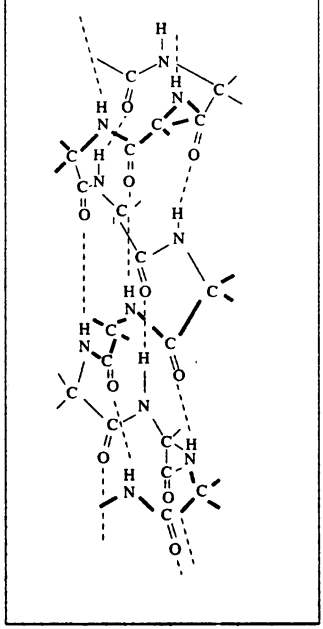
On définit la structure secondaire d'une protéine en connaissant l'agencement géométrique local des acides aminés les uns par rapport aux autres.
Les chaînes protéiques adoptent souvent des formes simples, qui leur sont imposées par l'existence de liaisons hydrogène entre des groupes de liaisons peptidiques. Ainsi :




Nous avons maintenant la liaison hydrogène entre deux liaisons peptidiques d'une même chaîne protéique.




Chaîne peptidique (hélice α)



La plus commune des structures secondaires est l'hélice α. La chaîne s'enroule en forme d'hélice avec un pas d'environ 540 pm (1 pm=$10^{-12}$m). On rencontre ce type de structure dans l'hémoglobine ou la myoglobine.

Le feuillet plissé $\beta$ est une autre structure secondaire où la chaîne se replie et adopte la forme en zig-zag. On la rencontre dans les protéines fibreuses, comme la plume et la soie.

La pelote statistique correspond à la chaîne issue du hasard.

### Structure tertiaire

L'agencement relatif des parties ordonnées et de celles désordonnées d'une même chaîne détermine la structure tertiaire des protéines.

La permanente est un exemple connu. Certains maillons des longues chaînes protéiques des cheveux sont faits de *cystéine* qui possède un groupe -SH

établissant des *ponts disulfure* avec le maillon voisin. C'est une oxydation. Dans un premier temps, le processus de la permanente consiste à bannir les ponts disulfure grâce à l'intervention d'un réducteur. *Libérés,* les cheveux sont alors mis en forme, à la suite de quoi les ponts disulfure sont recréés au moyen d'un oxydant. Le cheveu conserve longtemps la forme acquise.

Néanmoins, les structures tertiaires présentent une grande fragilité : un simple chauffage suffit à les détruire. Un exemple spectaculaire est celui de la modification thermique de l'albumine du blanc d'oeuf.

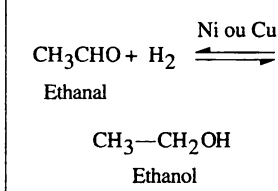
### Hydratation de l'acide fumarique

L'acide fumarique (dont le nom, en nomenclature internationale, est l'acide butènedioïque) a une structure dite *plane.* Les groupes - COOH se trouvent de part et d'autre de la liaison C = C. L'atome d'hydrogène, lui, vient se fixer sur l'autre atome de carbone.

### Hydrogénation de l'éthanal

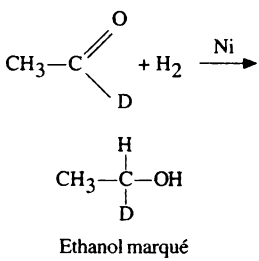
La production de l'éthanal se fait par déshydrogénation catalytique de l'éthanol. Inversement, son hydrogénation catalytique produit à nouveau l'éthanol. Aussi, la réaction est-elle renversable :

Hydrogénation de l'Ethanal

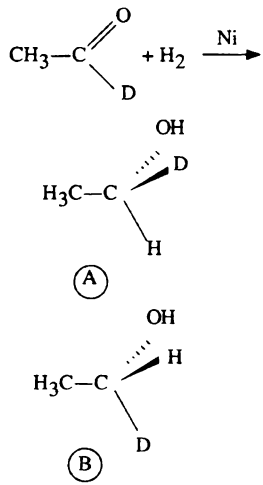



En partant d'éthanal marqué, sur un plan stéréochimique, l'atome d'hydrogène du groupe -CHO est remplacé par son isotope, le deutérium (D).

Réaction de
l'Ethanol marqué




Ethanol marqué




L'atome de carbone qui est lié au groupe OH porte quatre groupes, tous différents. Il s'agit donc d'un carbone asymétrique. D'où l'existence de deux énantiomères pour l'éthanol deutéré.

Si l'on réalise l'hydrogénation catalytique de l'éthanal marqué, en présence de nickel, on obtient un mélange racémique des énantiomères A et B ci-dessous :

L'hydrogénation sur nickel n'est donc pas stéréospécifique. En revanche, quand on réalise l'hydrogénation en présence de l'enzyme *alcool déshydrogénase,* on obtient seulement l'énantiomère A.

Les protéines constituent la plus grande partie des tissus animaux. Leur premier rôle est donc un rôle de soutien. Elles ont également une importance biologique fon-

damentale. Presque toutes les réactions chimiques qui interviennent dans l'organisme sont contrôlées par des protéines, très spécialisées, qu'on nomme les *enzymes*. Ces substances permettent à des réactions de s'effectuer aisément, alors qu'elles se feraient très lentement sans leur intervention.

La catalyse enzymatique exerce aussi une sélectivité entre diverses réactions possibles. C'est là que seules, ou éventuellement avec d'autres substances non protéïques, interviennent les protéines.
Leurs structures géométriques disposent correctement les réactifs les uns par rapport aux autres en les emprisonnant. Puis, grâce à diverses fonctions organiques portées par les chaînes latérales des acides aminés, ou éventuellement du coenzyme, les protéines multiplient le nombre d'étapes de la réaction.

Pour substituer à une étape difficile une succession d'étapes faciles, rendues possibles par leur assistance.

# CINÉTIQUE CHIMIQUE

# CINÉTIQUE CHIMIQUE

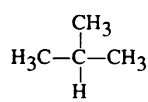
Actuellement, cette branche de la chimie étudie des réactions dont la durée est de l'ordre du milliardième de seconde. Elle s'occupe du déroulement temporel des réactions, mais aussi de leur mécanisme intime. Ses applications sont très nombreuses et variées.

### Le paramètre temps

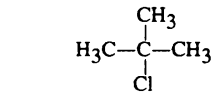
Nous savons, lorsque nous mettons en présence deux ou plusieurs corps purs, que deux situations peuvent alors se produire.
D'une part, le système est le siège d'une réaction chimique qui le mène vers un état d'équilibre. D'autre part, le système n'évolue pas.
Dans ce cas, nous pouvons nous trouver face à deux situations différentes : le système n'évolue pas, parce qu'aucune réaction chimique n'est possible ; le système n'évolue pas, car sa vitesse d'évolution est peu considérable dans les conditions de l'expérience. Nous appelons cette réaction naturelle, mais non spontanée, dans les conditions initiales. Chaque fois que le système subit des transformations, le paramètre temps joue son rôle.

Effectuons maintenant une étude qualitative du déroulement de certaines réactions. Par exemple, l'hydrolyse des dérivés halogénés du méthyl-2 propane.

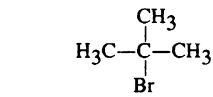
Méthyl-2 propane



Nous employons des corps dans lesquels l'atome d'hydrogène, porté par le deuxième atome de carbone, a été remplacé, soit par un atome de chlore, soit par un atome de brome :

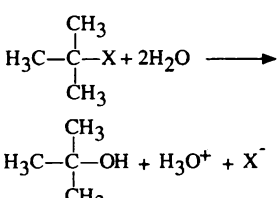


Chloro-2, Méthyl-2 propane



Bromo-2, Méthyl-2 propane

Ces deux corps purs, dans les conditions ordinaires de température et de pression, sont des liquides incolores. Mais en présence d'eau, une réaction d'hydrolyse se produit. Voici son équation-bilan :



Des ions $H_3O+$ se sont formés. Ce qui signifie que le déroulement de cette réaction va de pair avec une variation de pH du milieu réactionnel. Si un indicateur coloré acido-basique vient s'ajouter dans ce milieu, nous pourrons visualiser l'évolution du système. Utilisons pour ce faire un indicateur *coloré universel* dont la couleur passe du bleu au vert, puis au jaune, enfin au rouge lorsque le pH décroît.

### Réactions de précipitation

Nombre de cations métalliques comprennent des hydroxydes peu solubles. Ainsi, certains cations mènent à des hydroxydes. Pour obtenir l'un d'entre eux, il faut ajouter à la solution contenant le cation quelques gouttes d'une solution de soude. Le précipité, à l'aspect gélatineux, naît dès que les gouttes de soude pénètrent dans la solution.

La majeure partie des réactions de précipitation sont très rapides ; on peut ainsi

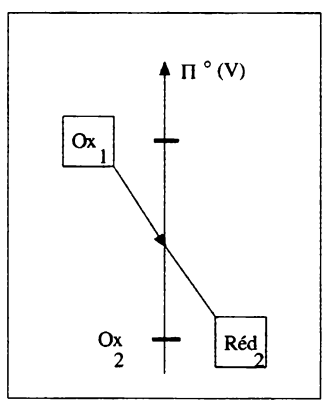
les utiliser comme tests d'identification.

Signalons tout de même une réaction de précipitation lente. Elle comporte un corps organique, l'acide picrique, dont le nom systématique est le trinitro-2, 4, 6 phénol. Cet acide est soluble dans l'eau et y agit comme un acide fort. Ses solutions aqueuses contiennent des ions picrate.

### Réactions d'oxydoréduction

La classification électrochimique nous permet de prévoir quelles seront les réactions possibles entre deux couples rédox.
Considérons deux couples rédox : $Ox_1/Réd_1$ et $Ox_2/Réd_2$. Entre ces deux couples, la réaction naturelle est celle durant laquelle l'oxydant du couple de plus haut potentiel oxyde le réducteur du couple de plus bas potentiel.
Dans la plupart des cas, l'ordre des potentiels est semblable à celui des potentiels normaux. Il est donc possible de savoir quelles seront les réactions naturelles au moyen de la table des potentiels normaux.

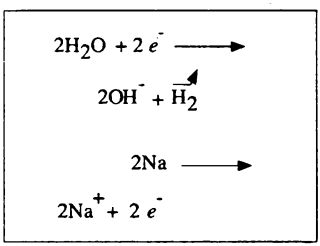
En outre, l'écart entre les potentiels normaux des couples en présence permet de savoir si la réaction est quasi totale ou limitée. La réaction est considérée comme totale dès que l'écart entre les potentiels normaux est supérieur à 0,3 V.

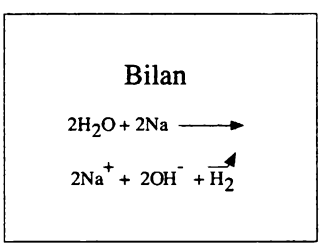



### Action du métal sodium sur l'eau

Dans cette réaction, nous trouvons le métal sodium,

réducteur du couple $Na^+/Na$, et l'eau. Celle-ci appartient à plusieurs couples rédox ; toutefois, ce qui nous intéresse est celui où elle agit comme oxydant : c'est le couple $H_2O/H_2$. On obtient l'équation-bilan en combinant les deux demi-équations :




L'écart entre les potentiels normaux se trouve très supérieur à 0,30 V. Aussi la réaction est-elle totale et se poursuit- elle jusqu'à la disparition du constituant manquant, le sodium en général. La réaction débute dès que le morceau de sodium atteint la surface de l'eau. Cette réaction est si exothermique que le morceau de sodium fond. La réaction, qui dure quelques secondes, est une réaction lente.

### Classification

Lors de réactions instantanées, l'évolution du système est si rapide que la réaction nous paraît terminée au moment même où les réactifs entrent en contact. Quand elles sont très exothermiques, les réactions instantanées peuvent générer une onde de choc.

Lors de réactions lentes, nous pouvons suivre l'évolution de la réaction dont la durée peut aller de quelques secondes à plusieurs minutes.

Lors de réactions très lentes, la fin de la réaction peut nécessiter plusieurs heures, voire plusieurs jours.

Lors de réactions infiniment

lentes, le système, dans les conditions de l'expérience, peut être le siège d'une réaction naturelle. Toutefois, on ne peut apprécier son évolution même après plusieurs jours. Le système demeure dans un état métastable.

### Mesure expérimentale d'une vitesse volumique de formation

Lorsque nous étudions expérimentalement l'évolution d'un système chimique, nous ne pouvons l'effectuer aisément que si cette évolution n'est ni trop lente, ni trop rapide.
La réaction des ions iodure qui se produit sur les ions peroxodisulfate répond parfaitement à ces deux conditions.

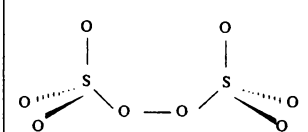
L'ion peroxodisulfate est un oxydant puissant. En général, il est réduit en ion sulfate.

Le potentiel normal du couple $S_2O_8^{2-}$ / $2SO_4^{2-}$ est un des plus élevés : 2,01 V.

L'ion iodure $I^-$ est un réducteur dont l'oxydant conjugué est la molécule de diiode $I_2$. Le potentiel normal du couple est de 0,53 V. L'écart entre les potentiels normaux est si grand qu'une oxydation totale des ions iodure par le biais des ions peroxodisulfate est prévisible, selon la réaction d'équation-bilan :

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$$
$$2I^- \rightarrow 2e^- + I_2$$
$$\overline{S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2}$$

Ion peroxodisulfate



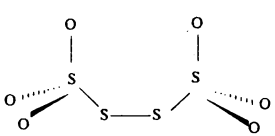
La réaction est presque instantanée : les variations du nombre I-3 reproduisent immédiatement les variations des molécules $I_2$.

### Méthode de dosage du diiode

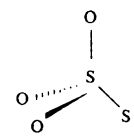
Cette technique, qui est nommée *iodométrie*, se fonde sur le caractère oxydant de $I_2$ dans le couple $I_2/I^-$.

Le diode peut être dosé par l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$
C'est un réducteur dont l'oxydant est l'ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$
selon :
$2S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$

Tétrathionate



Thiosulfate



La réaction naturelle entre les couples est l'oxydation des ions thiosulfate par les molécules de diiode. Elle est très rapide et quasi totale.

La réaction est obtenue en faisant le bilan des demi-réactions :

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2e^- + S_4O_6^{2-}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Le point d'équivalence est obtenu lorsque les quantités d'ions et de molécules sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. La coloration brun-jaune disparaît et signale le point d'équivalence qui est incolore.

### Vitesse volumique de formation du diiode

Par définition, la vitesse volumique de formation du diiode est égale au quotient de la variation de concentration en diiode, entre les instants de date $t_1$ et $t_2$ par la durée $t_2 - t_1$ :

$$\overline{v}_{I_2}(t_1 \ . \ t_2) = \frac{[I_2](t_2) - [I_2](t_1)}{t_2 - t_1}$$

### Méthode générale

Pour déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit (ou de disparition d'un réactif), il faut :
- connaître la concentration de l'espèce étudiée à différents moments ;

- ensuite, il est nécessaire de tracer la courbe représentative de concentration de l'espèce étudiée en fonction du temps, par interpolation ;
- on détermine la vitesse de formation en traçant la tangente à la courbe et en déterminant sont coefficient directeur.

Cette méthode est appelée méthode *chimique.*

Lorsque la concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique...), la méthode est appelée *physique.*

Les mesures physiques sont de plus en plus utilisées, car elles permettent des mesures en continu et ne nécessitent que de faibles quantités de réactifs.

## FACTEURS CINÉTIQUES

Outre le temps, la concentration des réactifs, la surface de contact, la température sont d'autres facteurs à prendre en considération pour la vitesse des réactions.

### Concentration des réactifs

En expérience qualitative, nous déduisons que la concentration initiale en

ions iodure diminue lorsque la vitesse volumique moyenne de formation de diiode décroît.
En expérience quantitative, lorsque les concentrations instantanées des réactifs diminuent, la vitesse de formation du diiode décroît.

La vitesse moyenne de formation du soufre décroît quand la concentration (une solution d'acide chlorhydrique et une solution de thiosulfate) décroît. De même si la concentration initiale en ions décroît.
Ceci concerne les concentrations ayant un caractère fluide. Pour les réactions entre gaz, la vitesse de formation des produits est aussi une fonction croissante des concentrations en réactifs.

**Surface de contact**

Dans le cas où un des réactifs est solide, les réactions se déroulent d'autant plus rapidement que ce solide présente une grande surface (acides sur les métaux, dioxygène sur les métaux...).
Lorsque la réaction a lieu entre deux solides, le facteur cinétique est sa surface. La réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande. C'est le cas de toutes les réactions de préparation des métaux. Le minerai est toujours concassé et broyé avant tout traitement chimique.

**Température**

La vitesse de formation des ions $I_2$ et du soufre croît avec la température.
La réaction d'oxydation de l'acide éthanedioïque par les ions permanganate est une réaction naturelle et totale. La vitesse de disparition des ions croît avec la température.

Dans le cas de réactifs solides, par exemple la formation du sulfure de fer, une réaction chimique exothermique se déroule lorsque l'on chauffe. A température ordinaire, la vitesse de formation du sulfure de fer est infiniment petite.

L'acide picrique est parfaitement stable à température ordinaire. Si l'on chauffe un peu, il devient explosif *(mélinite)*.
En conclusion, nous retiendrons que la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.
L'influence de la température sur la vitesse des réactions chimiques est utilisée dans de nombreux cas. Par exemple, les aliments, en élevant la température à des hautes températures dans des *autocuiseurs*. En abaissant la température par *trempe*, en figeant par refroidissement brutal le système dans un état métastable.

D'autres facteurs cinétiques existent : l'éclairement, la nature du solvant... L'un des plus importants est la présence de corps jouant de rôle de *catalyseurs*.

## CATALYSE

Un corps qui augmente la vitesse d'une réaction chimique, sans modifications permanentes, est un *catalyseur*.
La catalyse est *hétérogène* quand le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs, et *homogène* dans le cas contraire.

### Catalyse homogène

La réaction globale, lente, d'une réaction non catalysée est remplacée par plusieurs réactions rapides lors d'une catalyse.
Le catalyseur, lors d'une catalyse homogène, participe à la réaction : il est consommé et ensuite régénéré..

### Catalyse hétérogène

En cas de catalyse hétérogène, le catalyseur fixe certains des réactifs à sa surface. Il s'y déroule la réaction ; ensuite, les produits de la réaction quittent cette surface pour que d'autres molécules viennent s'y fixer.

### Comparaison entre les deux catalyses

Dans le cas d'une catalyse homogène, la réaction prend tout le volume occupé par le système et la vitesse de la réaction croît avec la concentration du catalyseur. Dans une catalyse hétérogène, la réaction est sur la surface, et la vitesse de cette réaction croît avec la surface du catalyseur. Les catalyseurs sont généralement des poudres, des mousses...

### Catalyse d'une réaction renversable

L'état d'équilibre peut être obtenu plus rapidement lors de la catalyse d'une réaction renversable. Par exemple, l'évolution d'un mélange équimolaire d'éthanol et d'acide éthanoïque. En présence d'acide sulfurique, la limite d'estérification est plus rapide.
De même, un catalyseur agit pareillement sur la réaction directe et sur la réaction inverse.

### L'autocatalyse

On peut mettre ce phénomène en évidence dans l'oxydation de l'acide oxalique par une solution de permanganate de potassium. La réaction fabrique son propre catalyseur.

La réaction est *autocatalytique,* puisque le catalyseur est aussi un produit de la réaction.

### Sélectivité du catalyseur

La sélectivité des catalyseurs est surtout mise à contribution en chimie organique, où les molécules sont formées à partir d'un petit nombre d'éléments. Un même système de réactions peut évoluer différemment. Par exemple, l'action du dioxygène sur l'ammoniac conduit soit à du diazote et de l'eau, soit à du monoxyde d'azote et de l'eau. La pre-

mière réaction ne présente pas grand intérêt, mais la seconde peut permettre de préparer de l'acide nitrique.

### Importance de la catalyse

Certains catalyseurs, non seulement favorisent la réaction de certains corps, mais contrôlent leur *stéréochimie.* Les chimistes utilisent les *enzymes,* catalyseurs actifs.

La catalyse enzymatique a un rôle irremplaçable dans les réactions d'hydrolyse des peptides et des protéines. Les enzymes catalysent les réactions biochimiques dans les organismes vivants. Elles synthétisent de façon douce des corps produits dans l'industrie de manière plus sévère.
Par exemple, la transformation de diazote en ammoniac nécessite en industrie une température de 400 °C et une pression de plusieurs centaines de bars. Avec des enzymes contenant du fer et du molybdène, la transformation se fait à une température et une pression ordinaires.
En résumé, nous dirons que les enzymes sont à la fois efficaces, sélectives et spécifiques à l'égard des réactions chimiques qu'elles catalysent.

## MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Le mécanisme des réactions est l'ensemble des réactions élémentaires qui décrivent une réaction globale.

### Réaction du dichlore sur le dihydrogène

Eloigné de toute source lumineuse vive, et à la température ordinaire, le mélange n'a aucune réaction. L'absorption de la lumière provoque l'excitation des molécules. On utilise alors une lumière blanche, aux longueurs d'onde qui se trouvent entre 350 et 800 nm.

Elle comporte les radiations visibles par l'oeil ainsi que

les radiations ultraviolettes et infrarouges.
L'illumination du mélange transfère sélectivement de l'énergie aux molécules de dichlore.
Pour casser la molécule de dichlore et avoir deux atomes indépendants, il faudra fournir une énergie au moins égale à l'énergie de liaison.
L'illumination provoque l'apparition d'atomes de chlore qui ne figurent pas dans le bilan. Ces atomes constituent des *centres actifs*.
Le centre actif initial est régénéré et la réaction se déroule grâce à la production et à la disparition alternée de deux centres actifs. On l'appelle la *réaction en chaîne*. Elle est en chaîne droite, car la consommation d'un centre actif ne provoque l'apparition que d'un autre centre actif.
Les chocs entre un atome d'hydrogène et un autre radical peuvent être suivis de la formation d'une molécule qui provoque la rupture de la chaîne réactionnelle. De tels chocs ne sont pas efficaces lorsqu'ils ne sont pas suivis de la formation d'une molécule.
Dans ce mécanisme à chaînes droites, on distingue trois phases :

- l'initiation ;
- la propagation ;
- la rupture.

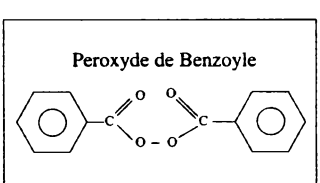
### Réaction de chloration du méthane

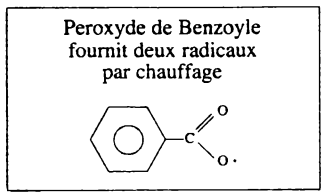
C'est une réaction de *substitution* au cours de laquelle plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule de méthane sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore, avec une formation de molécules de chlorure d'hydrogène.
Le mécanisme de cette réaction comprend trois phases :
- une phase d'initiation de la réaction où les centres actifs sont créés ;
- une phase de propagation où sont formés les produits de la réaction (radical méthyle) ;
- une phase de rupture, avec

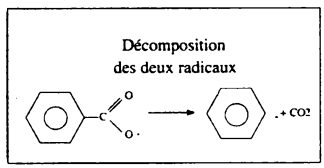
trois types de ruptures possibles : chocs entre deux atomes de chlore, c'est une rencontre trimoléculaire ; chocs entre un atome de chlore et un radical méthyle, c'est un acte bimoléculaire ; chocs entre deux radicaux méthyle, le mélange obtenu ne comporte que des traces d'éthane.

La chloration du méthane est une réaction industrielle, en chaîne, dont la phase d'initiation est *thermique.*

Les centres actifs sont en général, en phase gazeuse, des radicaux. Les espèces radicalaires sont créées par un processus homolytique, à partir de molécules ou d'ions par rupture équitable. Une rupture qui est soit thermique soit photolytique. Les radicaux sont caractérisés par la présence d'*électrons célibataires.*




Le radical obtenu est le radical phényle.

Les réactions élémentaires des radicaux sont :
- de transfert, qui s'effectue par la rupture d'une liaison et la formation simultanée d'une autre liaison ;
- de recombinaison, qui correspond à la formation d'une liaison ;
- de ramification où deux centres actifs naissent d'un centre actif ;
- d'addition, quand un radical s'insère dans une double liaison.

Les mécanismes réactionnels font partie des recherches chimiques actuelles, tant sur le plan

expérimental que théorique. En pratique, cela optimise le déroulement des réactions.

En effet, la détermination de ces mécanismes comporte en premier lieu une partie expérimentale : il s'agit tout d'abord d'établir un bilan très précis de matière. En effet, la présence de sous-produits, à côté des produits principaux de la réaction, peut constituer un indice précieux. La mise en évidence et l'identification d'eventuels *intermédiaires réactionnels* constitue un moment crucial dans la compréhension du mécanisme d'une réaction.

De par leur nature transitoire, une telle mise en évidence est délicate. Toutefois, les techniques spectroscopiques (elles ont une très faible inertie et une très grande sensibilité) sont à l'origine de l'établissement irréfutable de l'existence de nombreux intermédiaires réactionnels. En se servant d'isotopes comme traceurs, on obtient aussi nombre de renseignements sur les liaisons qui se forment ou qui se rompent lors des réactions élémentaires.

Ainsi, prenons l'action du permanganate de potassium en milieu acide sur le peroxyde d'hydrogène. Voici son équation-bilan :

$$2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 5\overline{O}_2 + 2Mn^{2+}_{aq} + 14H_2O$$

L'emploi de peroxyde d'hydrogène enrichi en isotope 18 de l'oxygène, H -$^{18}$O - $^{18}$O - H fournit du dioxygène $^{18}O_2$. Ce qui démontre que l'oxydation de la molécule de peroxyde d'hydrogène se produit sans que la liaison caractéristique des peroxydes ne soit rompue.

A côté de ces recherches expérimentales, une investigation plus théorique est menée. C'est ainsi que l'on cherche à interpréter les résultats déjà obtenus et à

prévoir les mécanismes des réactions non édiées par des calculs de mécanique quantique.

La chimie quantique consiste en l'investigation des atomes et des molécules grâce à la mécanique quantique. Une telle étude repose sur la résolution, presque toujours approchée en pratique, de l'équation de Schrödinger correspondant au système de particules que constitue un atome ou une molécule.
Les méthodes de la chimie quantique permettent de calculer diverses propriétés de molécules biologiques isolées, sans chercher à mettre en place une relation précise avec des propriétés biochimiques ou biologiques. La biochimie quantique apparaît comme un homologue théorique de méthodes expérimentales comme la spectroscopie.

# CHIMIE GÉNÉRALE

# CHIMIE GÉNÉRALE

Nous allons étudier maintenant les solutions aqueuses. Car l'eau a une très grande importance comme solvant. Il s'agit de connaître ses propriétés physico-chimiques (ionisation partielle, pouvoir ionisant, pouvoir solvatant, pouvoir dissolvant, etc.). L'une des propriétés les plus fondamentales de l'eau est l'*ionisation partielle.*

## Conductibilité électrique de l'eau

Plongeons dans un électrolyte deux plaques métalliques parallèles de même surface $s$ et distantes de $\ell$. La circulation des charges électriques dans la solution conductrice est générée par un double mouvement d'ions : les ions positifs vont dans le sens conventionnel du courant, les ions négatifs en sens inverse.
Tel un conducteur métallique, un électrolyte suit la *loi d'Ohm :*

**Loi d'Ohm**

$$V = R \cdot I$$

Nous avons donc $V$ en **volts** (symbole : **V**), $R$ en **ohms** (symbole : Ω) et $I$ en **ampères** (symbole : **A**).
La résistance $R$ de la solution, qui est placée entre les deux plaques, satisfait à la relation classique pour les conducteurs ohmiques :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s}$$

ρ est la résistivité de l'électrolyte.

Dans le système international d'unités, ρ s'exprime en **ohms-mètres** (symbole : **Ω . m**).

Conductibilité $\gamma$

$$\gamma = \frac{1}{\rho}$$

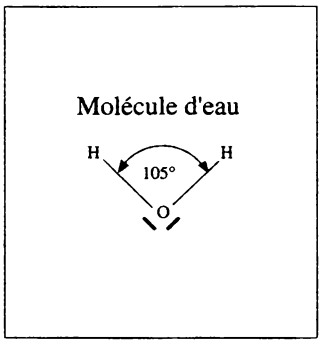
Nous constatons que cette conductibilité est l'inverse de sa résistivité.
On a prouvé que la conductibilité d'un électrolyte donné est proportionnelle à la concentration de tous les ions de la solution. Une propriété importante, car elle permet de calculer la concentration des ions dispersés dans une solution aqueuse par une simple mesure de conductibilité.

A cet effet, l'appareil utilisé est un *conductimètre*. Un instrument qui comporte une cellule conductimétrique et un appareil électronique grâce auquel on peut mesurer directement la conductance *G* de la partie d'électrolyte située entre les deux plaques de la cellule.
La conductance d'un dipôle est l'inverse de sa résistance. Elle se mesure en **siemens** dont le symbole est **S.**

### Conductibilité de l'eau

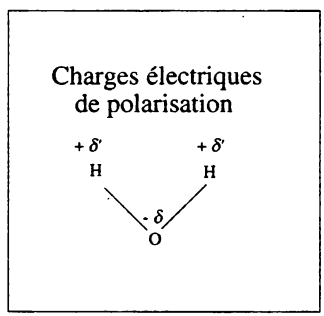
L'eau du robinet possède une assez bonne conductibilité, de l'ordre de 0,1 S.. $m^{-1}$. Le physicien allemand Kohlraush fit subir quarante-sept distillations successives à un échantillon d'eau, et observa une faible conductibilité. Celle-ci provient d'une ionisation partielle de l'eau, accompagnée d'une formation d'ions hydronium $H_3O+$ et d'ions hydroxde OH-. La structure et les propriétés physiques de la molécule d'eau nous feront comprendre cette réaction.

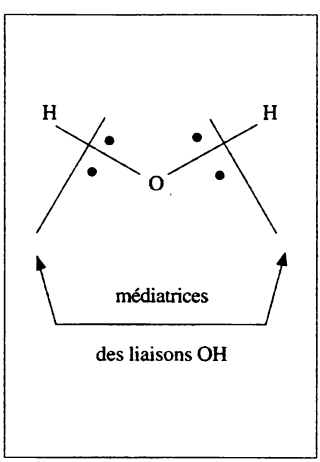
La molécule d'eau est une molécule en *V,* l'angle des liaisons O - H étant voisin de 105°. Quatre doublets d'électrons entourent l'atome d'oxygène.
Sur le diagramme de Lewis, c'est un trait qui figure chaque doublet.



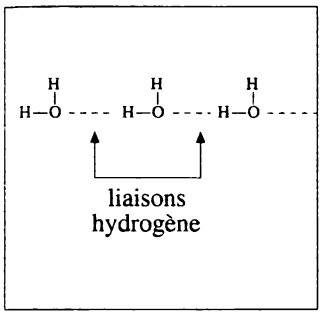

La densité électronique près de l'atome d'oxygène va alors augmenter : cet atome acquiert ainsi une charge électrique négative notée $-\delta$. En revanche, l'hydrogène prend une charge électrique positive notée $+\delta$. Ces deux charges correspondent à la polarisation des liaisons O - H.

Le doublet qui assure la liaison O - H n'est pas équidistant des atomes O et H.
Grâce à des mesures physiques précises, on a attesté et montré avec certitude que ce doublet est en réalité plus proche de l'atome d'oxygène que de l'atome d'hydrogène.

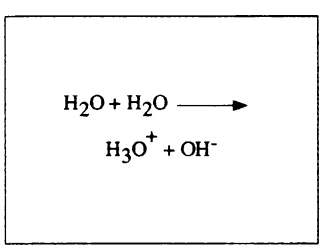



A l'état liquide, les molécules d'eau sont rapprochées et exercent les unes sur les autres des forces d'attraction électrostatiques, avec pour conséquence une liaison faible entre les molécules : c'est la *liaison hydrogène.* L'eau est aussi un *liquide associé.* Nombreuses sont les manifestations macroscopiques de cette propriété.

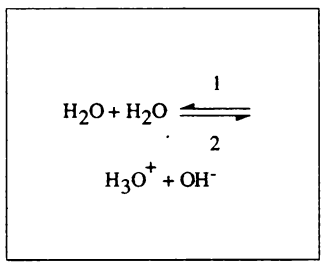



Il arrive que des molécules se rapprochent à tel point qu'un des doublets libres de l'atome d'oxygène d'une molécule s'empare d'un noyau $H^+$ (proton) porté par une molécule voisine. Le bilan en est :




L'ionisation de l'eau provient d'un transfert de proton d'une molécule sur une autre. Aussi la nomme-t-on *réaction d'autoprotolyse.*

Cette réaction mène à un équilibre chimique. Nous devons exprimer par une double flèche que la réaction précédente est renversable :




L'évolution dans le sens 1 donne des ions en quantités égales; la réaction dans le sens 2 les fait disparaître. S'il se forme autant d'ions qu'il s'en recombine en même temps, les concentrations des espèces présentes sont indépendantes du temps et le système est en équilibre chimique.

La principale raison pour laquelle des ions de charges électriques opposées coexistent en solution sans se recombiner totalement est qu'ils sont gainés de molécules de solvant et, de ce fait, tenus à distance les uns des autres.

C'est le phénomène de *solvation des ions*. Il a une importance considérable pour limiter la recombinaison des ions.

**Produit ionique de l'eau**

Les ions $H_3O^+$ qui se trouvent en solution aqueuse jouent un rôle spécial, ce qui a amené la notion de pH.

Notion de pH
Définition :
$\mathbf{pH = - \log [H_3O^+]}$
(log = logarithme décimal)
ce qui équivaut à :
$\mathbf{[H_3O^+] = 10^{-pH}\ mol\ .\ \ell^{-1}}$

La mesure précise d'un pH est réalisée avec un pH-mètre. Un appareil qui comporte deux électrodes reliées à un voltmètre électronique. L'une se termine par une sphère de verre, très fragile, l'*électrode de verre* (ou encore l'électrode à antimoine), dont le potentiel dépend du pH extérieur. La seconde est l'*électrode de référence* (ou encore l' électrode à calomel).

La mesure du pH se ramène à celle de la *f. é. m.* d'une pile. Mais cette pile possède une grande résistance interne, car le courant doit passer à travers la paroi de verre de l'électrode.

Un voltmètre ordinaire (de résistance interne assez faible) ne peut alors convenir : il faut utiliser soit un montage potentiométrique (méthode d'opposition), soit un voltmètre électronique.

Le voltmètre électronique permet de mesurer la *f. é. m.* $E$, car il présente une résistance interne considérable, et la pile ne débite pratiquement pas. Par l'expérience, nous constatons que $E$ est fonction affine du pH :

$$E = a - b\ .\ \mathbf{pH}$$
$$\Delta E = - b\ .\ \Delta \mathrm{pH}$$

On a pu mesurer le pH de l'eau parfaitement pure : il est égal à 7 à la température

de 25 °C. L'opération, délicate, nécessite une eau distillée de nombreuses fois, sans gaz dissous ni d'ions minéraux acides ou basiques. Quant aux récipients, ils doivent être en quartz, parce que des ions de verre pourraient fausser la mesure. L'eau distillée de laboratoire, elle, renferme quelques millimoles par litre de dioxyde de carbone dissous. Pour l'eau pure, le pH est égal à 7, ce qui confirme bien la présence d'ions $H_3O^+$ :

$$pH = 7 \Rightarrow -\log[H_3O^+] =$$
$$7 \Rightarrow \log[H_3O^+] = -7$$
$$\Rightarrow [\mathbf{H_3}] = 10^{-7} \quad \textbf{mol} \; . \; ?^{-1}$$

Le pH de l'eau pure varie en fonction de la température. Quand la température s'élève, le pH diminue. Ce qui suppose une augmentation de la concentration des ions, donc une plus grande ionisation de l'eau. On peut dire que le produit ionique de l'eau est une fonction croissante de la température.

### Indicateurs colorés

Ce sont des substances organiques dont la couleur varie dans un domaine assez étroit de pH, nommé zone de virage.

Considérons l'exemple de l'hélianthine :
- pour **pH < 3,1** , l'hélianthine est rouge, c'est la *teinte acide ;*
- pour **pH > 4,4**, l'hélianthine est jaune, c'est la *teinte basique ;*
- pour **3,1 < pH < 4,4**, lorsque le **pH** croît, l'hélianthine évolue progressivement du rouge jusqu'au jaune, sans teinte ni rouge, ni jaune, c'est la *teinte sensible.*

Les indicateurs universels sont des mélanges d'indicateurs colorés, dont la couleur varie de manière continue, lorsque l'on change le **pH** , dans un domaine donné (par exemple, entre 1 et 12).

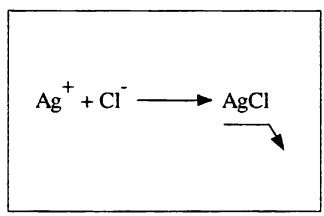
| Indicateur | Teinte *acide* | Domaine de virage | Teinte *basique* |
|---|---|---|---|
| Rouge d'ortho-crésol | rouge | 0,2 - 1,8 | jaune |
| Bleu de thymol | rouge | 1,2 - 2,8 | jaune |
| 2,4 Dinitro-phénol | incolore | 2,4 - 4,0 | jaune |
| **Hélianthine** | **rouge** | **3,1 - 4,4** | **jaune** |
| Vert de bromocrésol | jaune | 4,0 - 5,6 | bleu |
| Rouge de méthyle | rouge | 4,4 - 6,2 | jaune |
| Rouge de chlorophénol | jaune | 5,4 - 6,8 | rouge |
| **Bleu de bromothymol** | **jaune** | **6,2 - 7,6** | **bleu** |
| Rouge de crésol | jaune | 7,2 - 8,8 | rouge |
| Bleu de thymol | jaune | 8,0 - 9,6 | bleu |
| **Phénol-phtaléine** | **incolore** | **8,2 - 9,8** | **violet** |
| Thymol-phtaléine | incolore | 9,4 - 10,6 | bleu |
| Bleu de Nil | bleu | 10,1 - 11,1 | rouge |
| Bleu poirier | bleu | 11,0 - 13,0 | violet |

Vous voyez ci-contre les domaines de virage de quelques indicateurs colorés usuels, avec leurs teintes *acide* et *basique*. Il suffit de retenir, outre les caractéristiques connues de l'hélianthine, celles qui concernent le bleu de bromothymol et la phénolphtaléine.

## ACIDES FORTS ET BASES FORTES

Réalisons maintenant l'expérience bien connue du jet d'eau en débouchant un ballon rempli de chlorure d'hydrogène gazeux (HCl). La dissolution du gaz HCl est immédiate, générant l'aspiration du liquide, puis le jet. En outre, le bleu de bromothymol (B.B.T.), vert dans le cristalloir, vire au jaune dans le ballon. La couleur jaune de la solution chlorhydrique correspond à un pH inférieur à 6,2. C'est une solution *acide*, car elle contient plus d'ions que l'eau.

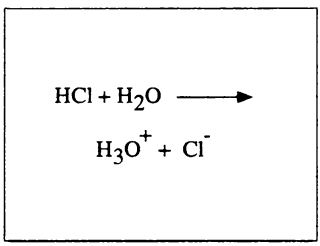
Versons quelques gouttes de solution chlorhydrique dans une solution de nitrate d'argent. Un abondant précipité blanc de chlorure d'argent apparaît, qui, à la longue, noircit la lumière. L'acide chlorhydrique contient donc bien des ions $Cl^-$. Voici la réaction de précipitation :




Le chlorure d'hydrogène liquide - que l'on obtient par liquéfaction du gaz HCl, et qu'il ne faut pas confondre avec la solution chlorhydrique - a une conductibilité électrique nulle. Par conséquent, le chlorure d'hydrogène pur n'est pas ionisé. Et les ions $Cl^-$ considérés dans la solution chlorhydrique doivent provenir d'une réaction entre les molécules HCl et les molécules d'eau.

La dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est une réaction chimique

durant laquelle se constituent des ions $H_3O^+$ et des ions $Cl^-$. Dont voici le bilan :

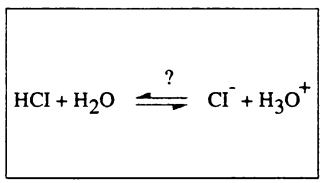



Arrivé à ce stade, l'on ne sait pas si la réaction précédente est totale ou non. Pour répondre à cette question, il faudrait pouvoir connaître la concentration de la solution en espèce HCl moléculaire en fin de réaction. Nous ne savons pas non plus si elle est renversable. A savoir si, en mélangeant des ions $H_3O^+$ et $Cl^-$, ils peuvent réagir entre eux pour générer des molécules HCl et des molécules $H_20$.

Pour calculer les concentrations des espèces dissoutes, il est nécessaire de réaliser l'inventaire des molécules et des ions dissous.

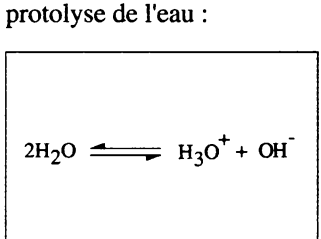
**Concentrations**

Si nous mélangeons des molécules HCl et des molécules d'eau, leur réaction produit des ions que l'on traduit par l'équation-bilan :




*A priori,* la solution contient :
- des molécules HCl ;
- des molécules d'eau ;
- des ions $Cl^-$ ;
- des ions $H_3O^+$.

Mais, en solution aqueuse, les ions $OH^-$ accompagnent toujours les ions $H_3O^+$ en raison de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :




Le pH est connu :

$$pH = 2 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

On peut en déduire la concentration des ions $OH^-$ :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, les molécules HCl n'existent pas. Elles sont totalement transformées en ions par la réaction d'équation-bilan :

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3 + O^+$$

Un acide fort est une substance qui génère des ions $H_3O^+$ par une réaction totale avec l'eau. Il est donc totalement ionisé en solution aqueuse. HCl est un acide fort.

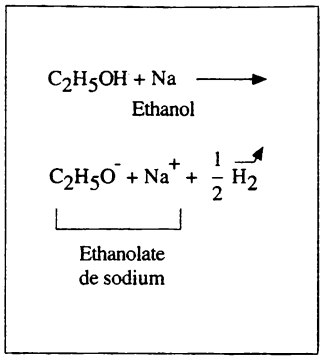
Il existe de nombreux acides forts dans l'eau. La majeure partie sont des acides minéraux. Ainsi des halogénures d'hydrogène, de l'acide nitrique, de l'acide perchlorique, etc. Tous réagissent sur l'eau par une réaction totale.

### Ethanolate de sodium

L'éthanolate de sodium est un solide blanc. A l'état solide, il est formé d'un empilement d'ions éthanolate $C_2H_5O^-$ ainsi que d'ions $Na^+$.

Il est très aisé de le préparer par addition de sodium métal à de l'éthanol pur (alcool absolu). La réaction est vive. L'alcool vient à ébullition (il faut un réfrigérant), alors que se produit un dégagement de dihydrogène.

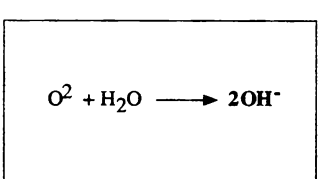
On obtient l'éthanolate de sodium solide par évaporation de l'excès d'alcool en fin de réaction. Voici l'équation-bilan :




Une base forte est une substance qui génère des ions $OH^-$ par une réaction totale avec l'eau. L'ion éthanolate est une base forte.

Il y a de nombreuses autres bases fortes qui correspondent à cette définition. Ainsi tous les alcoolates dans l'eau.

Lorsque l'on dissout un peu d'oxyde de sodium dans l'eau, immédiatement le milieu devient basique, la base forte $O^{2-}$ réagissant sur l'eau totalement, suivant la réaction d'équation-bilan :




## Hydroxydes métalliques

La soude NaOH - ou hydroxyde de sodium - est un solide blanc ionique, formé d'un assemblage régulier d'ions $Na^+$ et $OH^-$. On retrouve de même une structure de solide ionique pour la potasse - ou hydroxyde de potassium - ainsi que pour beaucoup d'hydroxydes métalliques comme la chaux.

L'ensemble de ces hydroxydes sont solubles dans l'eau et leurs solutions basiques.

La dissolution de la soude va de pair avec une simple dispersion des ions $Na^+$ et $OH^-$ par l'eau. Néanmoins, il faut ajouter une hydratation plus ou moins importante de ces ions. Nous nous trouvons donc en présence d'un processus totalement différent que celui que nous avons établi pour les ions éthanolate. La soude, comme tous les hydroxydes cités, constitue une base forte.

## RÉACTION ENTRE ACIDE FORT ET BASE FORTE

Il s'agit d'une des réactions les plus simples et les plus courantes de la chimie des solutions. On l'a étudiée grâce à différentes techniques, notamment la pH-métrie et la conductimétrie.

Durant la réaction entre un acide fort et une base forte, les ions $OH^-$ de la base et $H_3O^+$ de l'acide se recombinent mole à mole en consommant entièrement celui des deux ions qui manque. Cette réaction est l'inverse de l'autoprotolyse de l'eau.

Si le nombre d'ions $H_3O^+$ introduits par l'acide fort est supérieur au nombre d'ions $OH^-$ fournis par la base forte, il reste des ions $H_3O^+$ en trop en fin de réaction et le pH est acide.

L'équivalence acido-basique est obtenue pour un mélange d'acide fort et de base forte si le nombre d'ions $H_3O^+$ fournis par l'acide devient égal au nombre d'ions $OH^-$ apportés par la base.

Le pH d'un mélange d'acide fort et de base forte à l'équivalence acido-basique se trouve égal à 7. Autrement dit, on peut avancer qu'en mélangeant $n$ moles de soude et $n$ moles d'acide chlohydrique, on obtient une solution de $n$ moles de chlorure de sodium. Comme les ions $Na^+$ et $Cl^-$ sont tout à fait inertes face à l'eau, leur présence n'a pas d'influence sur le pH, qui demeure égal à celui de l'eau pure.

Il est clair que l'évaporation de l'eau laisse un dépôt de chlorure de sodium solide. Il s'agit d'un sel. Aussi, la réaction de l'acide chlorhydrique sur la soude et, en général, d'un acide sur une base, a-t-elle été longtemps appelée *réaction de salification.*

## NOTION DE COUPLE ACIDE / BASE

L'acide acétique pur est un liquide lorsqu'il se trouve à la température ordinaire. Mais on peut le solidifier en le plongeant simplement dans un bain de glace. Ce qui explique son étrange nom commercial d'*acide acétique glacial.*
La formule de cet acide se traduit par $CH_3COOH$.

Effectuons une expérience simple en branchant en série un générateur, un électrolyseur et une ampoule électrique comme on en trouve dans les lampes de poche. Versons de l'acide éthanoïque pur (ce liquide est particulièrement dangereux) dans un bac à électrolyse et fermons l'interrupteur. La lampe ne s'allume pas et aucune réaction chimique ne se produit aux électrodes. Le courant ne passe pas : par conséquent, l'acide pur ne contient pas d'ions.
L'acide éthanoïque pur n'est pas ionisé de façon sensible. Il se trouve entièrement sous forme de molécules $CH_3COOH$.

Maintenant, ajoutons de l'eau distillée dans l'électrolyseur et faisons en sorte que le milieu soit homogène en agitant avec une baguette de verre. D'emblée la lampe s'allume et des bulles gazeuses apparaissent au niveau des électrodes.

La solution aqueuse d'acide éthanoïque est conductrice du courant électrique. Elle doit donc contenir des ions.
Versons pour finir quelques gouttes de bleu de bromothymol dans une solution d'acide éthanoïque diluée : l'indicateur vire au jaune. Il y a donc des ions $H_3O+$.

Nous constatons alors que la solution aqueuse d'acide éthanoïque contient des ions $H_3O+$.

### Concentrations des espèces

Une solution aqueuse

d'acide éthanoïque comprend des molécules et des ions. On effectue le calcul des concentrations en se servant de la valeur du pH ainsi qu'en mettant en lumière la conservation de la matière et l'électroneutralité de la solution.

- Conservation de la matière (équation 1) : chaque litre contient 0,1 mole d'acide éthanoïque, soit :

$$0{,}1 = [CH_3COOH] + [CH_3COOH^-]$$

- Neutralité électrique (équation 2) :

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$$

- Valeur du pH :

$$pH = 2{,}9 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2{,}9} \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{-11{,}1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Le résultat ci-dessus indique que les ions $OH^-$ sont tout à fait minoritaires par rapport aux ions $H_3O^+$. Nous pouvons donc les négliger dans l'équation 2.

$$(2) \Rightarrow [H_3O^+] \approx [CH_3COOH^-] \Rightarrow$$
$$[\mathbf{CH_3COO^-}] \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3} \textbf{ mol} \cdot \ell^{-1}$$
$$(1) \Rightarrow 0{,}1 = [CH_3COOH] + 1{,}3 \cdot 10^{-3}$$
$$\Rightarrow [\mathbf{CH_3COOH}] = 0{,}1 - 1{,}3 \cdot 10^{-3}$$
$$\approx 9{,}9 \cdot 10^{-2} \textbf{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

Une solution d'acide éthanoïque à 0,1 mol . $\ell^{-1}$ comprend essentiellement des molécules non dissociées $CH_3COOH$.

### Degré d'ionisation

Le degré d'ionisation est le rapport $\alpha$ du nombre de moles d'acide ionisées au nombre de moles d'acide mises en solution.

Prenons 1 $\ell$ de solution. Le nombre de moles $CH_3COOH$ dissoutes au départ est : 0,1 mole ; le nombre de moles dissociées est égal au nombre d'ions $CH_3COO^-$

présents, soit : $1,3 \cdot 10^{-3}$ mole ; d'où :

$$\alpha = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3\ \%$$

Ce qui veut dire que sur 1 000 molécules $CH_3COOH$ placées en solution, 13 seulement, en moyenne, sont transformées en ions $CH_3COO^-$, les 987 demeurant intactes.

Le degré d'ionisation d'un acide faible en solution aqueuse peu diluée est toujours très inférieur à 1, alors qu'il est égal à 1 pour un acide fort, quelle que soit sa concentration.

L'ionisation de l'acide éthanoïque en solution aqueuse est partielle.
Chaque molécule ionisée génère autant d'ions $CH_3COO^-$ que d'ions $H_3O^+$.
Le degré d'ionisation va en augmentant avec la dilution.

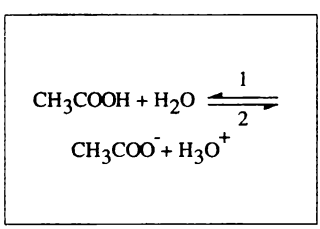
### Ionisation de l'acide éthanoïque

Dans le cas de l'estérification, l'existence d'une limite est le résultat de deux réactions inverses simultanées menant à un équilibre chimique. On peut se demander si la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque n'est pas, elle aussi, une réaction renversable menant également, dans les mêmes conditions expérimentales, à un équilibre chimique. Si c'est le cas, on doit formuler l'équation-bilan comme suit :

$$CH_3COOH + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H_3O^+$$

Nous devons maintenant avoir la certitude que la réaction dans le sens 2 peut se faire dans les conditions expérimentales que nous avons vues durant la réaction qui se produit dans le sens 1.

Nous devons aussi être certain que nous obtenons le même état d'équilibre, qu'il s'agisse d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration *C*, ou d'un mélange équimoléculaire d'ions $CH_3COO^-$ et $H_3O^+$ de concentration *C* dans l'eau. Ainsi, la réaction qui s'effectue dans le sens 2 entre les ions $CH_3COO^-$ et $H_3O^+$ est quasiment totale. L'ionisation de l'acide éthanoïque est donc bien une réaction renversable. Nous écrivons alors :

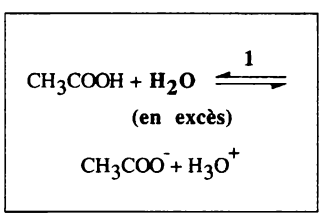



**Equilibre d'ionisation**

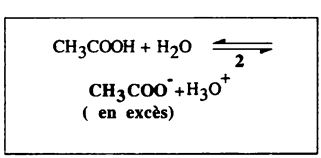
Nous savons, pour ce qui est de l'équilibre d'estérification, que plus on met d'alcool pour une quantité d'acide donnée, plus il se forme d'ester. Autrement dit, si dans une solution en équilibre chimique on augmente grandement la concentration de l'un des corps réagissants, la réaction évolue vers ce qui consomme l'espèce introduite.

Grâce à cette loi, nous établissons que les systèmes en équilibre amoindrissent par eux-mêmes les perturbations qu'on leur impose : c'est une *loi de modération.* L'étude de l'acide éthanoïque nous la décrit.

- Déplacement de l'équilibre dans le sens 1, par dilution :




- Déplacement de l'équilibre dans le sens 2, par addition d'ions $CH_3COO^-$ :



L'éthanoate de sodium pur est un solide ionique constitué par l'empilement d'ions éthanoate $CH_3COO^-$ ainsi que d'ions $Na^+$. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, les ions du cristal se dispersent. La solution est alors bonne conductrice d'électricité. Puisque les ions $Na^+$ sont totalement inertes face au solvant, la formation d'ions $OH^-$ provient d'une réaction entre les ions $CH_3COO^-$ et les molécules d'eau. La réaction de bilan (1) est l'unique possibilité :

$$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

(1)

La réaction qui se produit avec l'ion éthanolate nous donne le bilan :

$$C_2H_5O^- + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + OH^-$$

(2)

La réaction (2) est totale, puisque l'ion $C_2H_5O^-$ constitue une base forte. La réaction (1), elle, est forcément limitée. On dit que l'ion éthanoate est une base faible.

Une base faible est une substance - molécule ou ion - qui génère des ions $OH^-$ par le truchement d'une réaction limitée avec l'eau.

Notons maintenant ces deux équilibres :

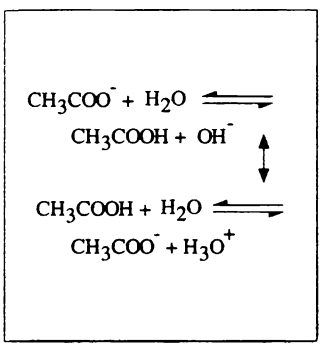
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Si maintenant l'on ajoute membre à membre ces deux équations-bilan, le nouvel équilibre naît :

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3COOH + H_2O$$

Le sens 2 démontre la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque par l'eau. Il faut remarquer que le premier des équilibres ci-dessous implique le second (et inversement). Il s'agit d'une des conséquences de l'autoprotolyse de l'eau :




### Le couple acide-base

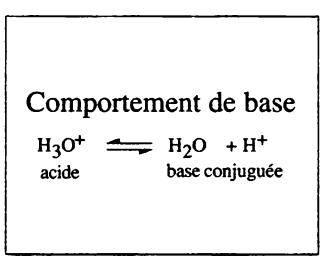
Nous avons défini, jusqu'à présent, un acide comme une substance qui, *dans* l'eau, produit des ions $H_3O^+$. Une base, dans les mêmes conditions, génère des ions $OH^-$. Ces définitions, simples certes, limitent le problème au seul solvant : l'eau. C'est pourquoi le physicien danois Brönsted a donné une définition plus générale des acides et des bases :

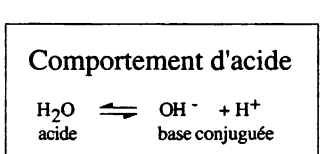
un acide est une substance - molécule ou ion - qui peut céder des ions $H^+$ ;

une base est une espèce chimique qui peut les accepter.

La théorie de Brönsted fait correspondre à tout acide sa base conjuguée (et inversement). On parlera donc de couple acide-base.

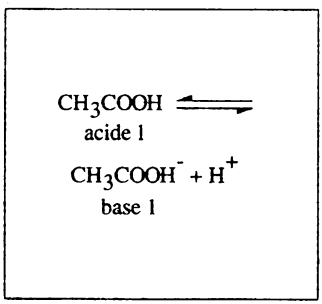
Un corps comme l'eau qui intervient, soit comme base, soit comme acide, est nommé *ampholyte.*



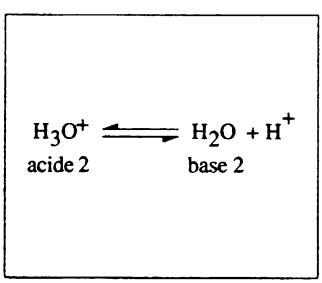



L'équilibre d'ionisation tient à la coexistence de deux couples acide-base.

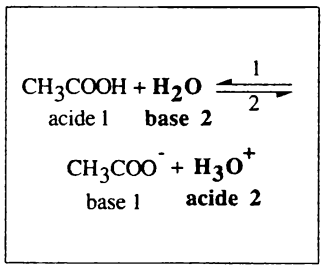
- Le couple (1) :




- Le couple (2) :

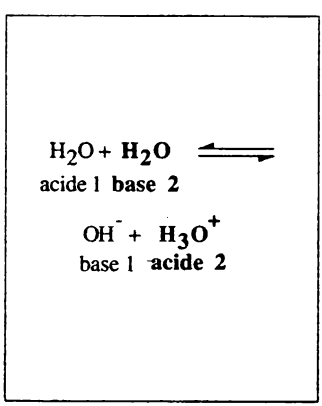



Les protons n'existent pas en solution aqueuse. Ceux qui sont générés par l'acide de l'un des couples sont forcément attirés par la base de l'autre couple. Le résultat en est l'équilibre suivant :



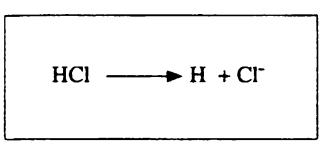

L'équilibre d'ionisation de l'acide éthanoïque provient de deux réactions inverses simultanées. A l'équilibre, les vitesses des deux réactions inverses sont égales, car les différentes concentrations ne changent pas au cours du temps.

L'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau se formule ainsi :



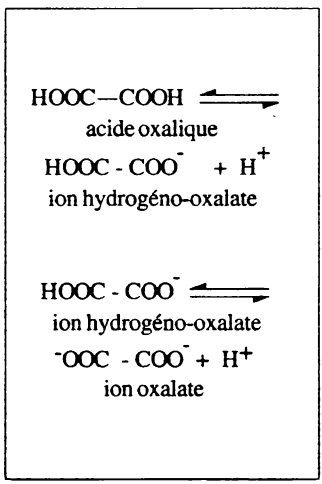
Le tableau de la page suivante présente certains exemples d'acides avec leurs bases conjuguées.
Les acides forts figurent dans le premier groupe. C'est-à-dire que le transfert de proton entre l'acide et l'eau est total. Si l'on prend l'exemple de HCl, l'équilibre protonique de Brönsted est tout à fait déplacé dans le sens 1, la base conjuguée $Cl^-$ ne pouvant absolument pas capter les protons.

Le bilan formel de l'équilibre protonique de Brönsted se présente de la façon suivante :




Le deuxième groupe comprend des acides faibles minéraux et organiques. Ils sont soit moléculaires, soit ioniques, tout comme leurs bases conjuguées.

Le dernier groupe fait apparaître que certains acides peuvent concéder successivement deux protons par deux équilibres protoniques dus à Brönsted.
Ainsi, l'acide oxalique (appelé aussi acide éthanedioïque) :




Nous avons là des *diacides.* Ces composés portent deux fois la fonction acide. En général, ces deux fonctions n'ont pas la même force ; le composé est donc caractérisé par deux constantes d'acidité et, lors de sa neutralisation, on remarque les deux points d'équivalence correspondants.

| Acide | |
|---|---|
| **Nom** | **Formule** |
| Chlorure d'hydrogène | $HCl$ |
| Bromure d'hydrogène | $HBr$ |
| Acide nitrique | $HNO_3$ |
| Acide perchlorique | $HClO_4$ |
| Fluorure d'hydrogène | $HF$ |
| Acide cyanhydrique | $HCN$ |
| Acide hypochloreux | $HClO$ |
| Ion ammonium | $NH_4^+$ |
| Ion hydrogénocarbonate | $HCO_3^-$ |
| Acide méthanoïque | $HCOOH$ |
| Acide éthanoïque | $CH_3COOH$ |
| Acide monochloroéthanoïque | $CH_2ClCOOH$ |
| Acide benzoïque | $C_6H_5COOH$ |
| Acide oxalique | $HOOC - COOH$ |
| Ion hydrogéno-oxalate | $HOOC - COO^-$ |
| Sulfure d'hydrogène | $H_2S$ |
| Ion hydrogénosulfure | $HS^-$ |
| Acide phosphorique | $H_3PO_4$ |
| Ion dihydrogénophosphate | $H_2PO_4^-$ |
| Ion monohydrogénophosphate | $HPO_4^{2-}$ |

| Base conjuguée | |
|---|---|
| **Nom** | **Formule** |
| Ion chlorure | $Cl^-$ |
| Ion bromure | $Br^-$ |
| Ion nitrate | $NO_3^-$ |
| Ion perchlorate | $ClO_4^-$ |
| Ion fluorure | $F^-$ |
| Ion cyanure | $CN^-$ |
| Ion hypochlorite | $ClO^-$ |
| Ammoniac | $NH_3$ |
| Ion carbonate | $CO_3^{2-}$ |
| Ion méthanoate | $HCOO^-$ |
| Ion éthanoate | $CH_3COO^-$ |
| Ion monochloroéthanoate | $CH_2ClCOO^-$ |
| Ion benzoate | $C_6H_5COO^-$ |
| Ion hydrogéno-oxalate | $HOOC - COO^-$ |
| Ion oxalate | $^-OOC - COO^-$ |
| Ion hydrogénosulfure | $HS^-$ |
| Ion sulfure | $S^{2-}$ |
| Ion dihydrogénophosphate | $H_2PO_4^-$ |
| Ion monohydrogénophosphate | $HPO_4^{2-}$ |
| Ion phosphate | $PO_4^{3-}$ |

## RÉACTION ENTRE L'ACIDE ÉTHANOIQUE ET LA SOUDE

La réaction entre un acide faible et une base forte est totalement différente de celle qui se produit entre un acide fort et une base forte.

Durant la réaction entre l'acide éthanoïque et la soude, les ions $OH^-$ qui sont générés par la base font que les molécules $CH_3COOH$ changent en ions éthanoate par une réaction presque totale. Voici le bilan :

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Cette réaction est renversable, parce que les ions éthanoate réagissent sur l'eau en générant des ions $OH^-$ et des molécules $CH_3COOH$ :

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Dans cet équilibre, la concentration des espèces demeure toujours très faible, ce qu'atteste le caractère quasi total de la réaction entre les ions et les molécules.

Si nous généralisons à un acide faible AH, l'addition d'une base forte déterminant l'ionisation forcée de l'acide par la réaction quasi totale :

$$\underset{\text{acide 1}}{AH} + \underset{\text{base 2}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\text{base 1}}{A^-} + \underset{\text{acide 2}}{H_2O}$$

Nous constatons, dans cette réaction, deux couples acide-base :

- le couple $AH/A^-$, qui agit ici comme *donneur de proton ;*
- le couple $H_2O/OH^-$ dont la base OH- agit comme *accepteur de proton.*

Il s'agit donc d' un transfert de proton de l'acide AH vers la base $OH^-$ qui conditionne la réaction entre un acide faible AH et une base forte, comme la soude ou la potasse.

Prenons comme exemple la réaction acide méthanoïque + soude (les ions $Na^+$ ne figurent pas, car ils ne font pas partie de la réaction) :

$$HCOOH + OH^- \longrightarrow HCOO^- + H_2O$$

La réaction entre l'acide éthanoïque et la soude est moins exothermique que celle qui se produit entre l'acide chlorhydrique et la soude.

Il y a équivalence acido-basique pour un mélange d'acide faible et de base forte si le nombre d'ions $OH^-$ générés par la base est le même que le nombre d'ions $H_3O^+$ que donnerait l'acide s'il était totalement ionisé.

Remarquons le peu d'ionisation d'un acide faible en solution aqueuse : les ions $H_3O^+$ sont rares et l'acidité mesurée, ce qui signifie que la concentration de ces ions libres est faible. Si l'on ajoute une base forte, on détermine l'ionisation progressive de l'acide. Le nombre d'ions $OH^-$ qu'il faut pour atteindre l'équivalence est égal au nombre total d'ions $H_3O^+$ que l'acide peut donner par le biais d' une ionisation complète. Il nous permet ainsi de calculer l'*acidité potentielle* manifestée par la solution, c'est-à-dire la concentration des ions $H_3O^+$ qui se trouveraient en solution si l'ionisation de l'acide était totale.
La distinction entre ces deux acidités ne s'impose absolument pas pour un acide fort, car il est toujours totalement ionisé.

Mélangeons maintenant des volumes égaux d'acide éthanoïque et de soude de même concentration afin de réaliser l'équivalence acido-basique. Sur le pH-mètre, le pH = 8,7. A l'équivalence, les ions $OH^-$ sont aussi nombreux que les molécules $CH_3COOH$ initiales.

Réaction acide-base

$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$

Si cette réaction était totale, toutes les molécules $CH_3COOH$ disparaîtraient, ainsi que tous les ions $OH^-$ apportés par la soude. Il ne resterait que les ions $OH^-$ de l'eau et le pH serait égal à 7. Mais la réaction, bien que quasi totale, est renversable. Ainsi, une certaine partie des ions $CH_3COO^-$ produits réagissent avec l'eau. Ils reforment alors quelques molécules $CH_3COOH$ et autant d'ions $OH^-$. En définitive, le pH est donc basique.

Nous pouvons donc dire qu'un mélange d'acide faible et de base forte à l'équivalence acido-basique a un pH basique.

On peut obtenir un composé cristallisé par évaporation de la solution contenue dans un bécher : de l'éthanoate de sodium $CH_3COONa$. Il n'y a aucune trace d'acide éthanoïque et de soude au sein du résidu. L'eau, éliminée progressivement, a complètement déplacé l'équilibre vers la droite :

$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$ (évaporation)

Selon les quantités introduites, on recueille $2 \cdot 10^{-3}$ mole d'éthanoate de sodium solide.

Ainsi le pH d'une solution de *n* mole d'acide éthanoïque et *n* mole de soude est le même que celui d'une solution de *n* mole d'éthanoate de sodium de volume identique.

## L'ION AMMONIUM ET L'AMMONIAC

Les sels d'ammonium, utilisés comme produits commerciaux, se présentent comme des édifices ioniques. Parmi les plus

importants figurent le chlorure, de formule $NH_4Cl$, le nitrate, de formule $NH_4NO_3$, le sulfate, de formule $(NH_4)_2\ SO_4$, enfin le monohydrogénophosphate, de formule $(NH_4)_2HPO_4$. Ils sont tous solubles dans l'eau.

L'ammoniac $NH_3$ est un gaz que l'industrie synthétise à partir du diazote d'hydrogène.

Diazote d'hydrogène

$NH_2 + 3H2 \rightleftharpoons 2NH3$

Ce gaz, qui est très soluble dans l'eau, est surtout connu par sa synthèse qui, en apportant une solution au problème de la fixation de l'azote de l'air, a bouleversé l'industrie chimique, ouvrant la voie à une technique nouvelle : celle des opérations sous pression.

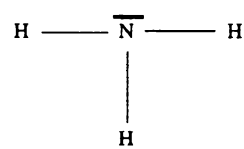
L'ion ammonium, d'un point de vue formel, provient de la capture d'un proton par une molécule d'ammoniac :

$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

base acide conjugué

La structure électronique de l'ammoniac, sur le diagramme de Lewis, est représentée par des traits qui indiquent trois liaisons N - H , le petit trait signalant une paire d'électrons non liante, à savoir non engagée dans une liaison entre deux atomes.

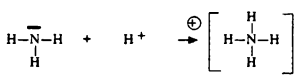
Diagramme de Lewis




Pour ce qui est de la structure électronique de l'ion ammonium, le doublet non liant de la molécule $NH_3$ peut faire office de liaison entre l'atome d'azote et un ion $H^+$.

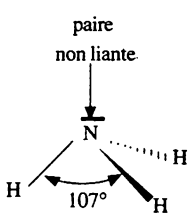
Diagramme de Lewis :

de l'ammoniac
au ion ammonium

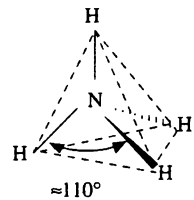


Dans l'ion ammonium, toutes les liaisons N - H sont les mêmes. Aussi ne peut-on pas discerner quel atome d'hydrogène provient de l'ion $H^+$.

Structure pyramidale de la molécule d'ammoniac




Structure tétraédrique de l'ion ammonium




La molécule d'ammoniac est pyramidale ; le doublet non liant est ainsi très dégagé, donc facilement accessible aux ions $H^+$. C'est pourquoi la molécule $NH_3$ montre des propriétés basiques.

Dans l'ion ammonium, l'atome d'azote constitue le centre d'un tétraèdre aux sommets occupés par quatre atomes d'hydrogène. Cet ion a la même structure spatiale que le méthane.

Les solutions d'ions ammonium sont acides. Les ions $H_3O^+$ résultent de la réaction :

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

Lors de cette réaction, l'eau se comporte comme une base.

Une importante société française récupère de très grandes quantités d'ammoniac qui font partie de la fabrication d'intermédiaires azotés. Et ce, par réaction entre une solution d'acide sulfurique et $NH_3$. Il en émane du sulfate d'ammonium selon le bilan :

$$2NH_3 + 2H_3O^+SO_4^{2-} \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Ce processus est fort intéressant, car il permet de récupérer l'acide sulfurique par craquage catalytique du sulfate d'ammonium.

### L'ammoniac, une base faible

Nous détectons une légère conductibilité électrique dans une solution aqueuse d'ammoniac à 0,1 mol . $\ell^{-1}$, mais qui est bien inférieure à celle d'une solution d'électrolyte fort de même concentration.
La solution, quant à elle, est basique (elle a pour effet de rosir la phtaléine) ; son pH est proche de 11,1.

## LES COUPLES ACIDE-BASE DANS L'EAU

Nous avons déjà rencontré plusieurs exemples d'acides faibles comme les acides carboxyliques, mais également des ions. S'ils sont en solution aqueuse, ils produisent tous des ions $H_3O^+$ grâce à une réaction renversable et limitée qui conduit à un équilibre :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Les concentrations à l'équilibre sont maintenues entre elles par la constante d'acidité $K_A$ qui ne dépend, pour cet acide AH pris en compte, que de la température :

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

Ces résultats nous indiquent qu'un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité $K_A$ est plus grande, ou que son $pK_A$ est plus petit.

Mais comment savoir quelles sont les raisons qui font que tel acide est plus fort que tel autre ? Il faut alors établir des corrélations entre la structure moléculaire de l'acide et sa force. C'est un problème qui est fort compliqué.

Pour ce qui est des acides carboxyliques et des ions ammonium diversement substitués, des relations qualitatives simples existent entre l'acidité dans l'eau et la structure moléculaire.
Examinons la force des acides carboxyliques.

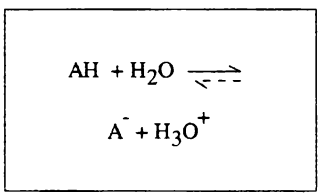
Dans le premier tableau de la page suivante, nous passons de l'acide acétique aux suivants en substituant peu à peu les atomes d'hydrogène du groupe $CH_3$ par des atomes de chlore. Ce changement va de pair avec une augmentation de l'acidité.
Dans le deuxième tableau, nous substituons les atomes d'hydrogène du groupe $CH_3$. Le premier changement provoque une diminution de l'acidité. Une seconde substitution devrait, en principe, avoir le même effet. Bien au contraire, l'acide méthyl-propanoïque est plus fort que l'acide propanoïque. Ce qui démontre bien le lien qui existe entre la constante d'acidité et la structure moléculaire, lien forcément très complexe.
Le troisième tableau nous permet d'évaluer la force des ions ammonium, substitués ou non.
On y constate la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ion ammonium par un groupement alkyle. Ce remplacement abaisse l'acidité. Si, en revanche, on substitue un hydrogène par un groupement aryle, l'acidité augmente.

| Nom de l'acide | Formule | $pK_A$ |
|---|---|---|
| Acide acétique | $CH_3COOH$ | 4,8 |
| Acide monochloroacétique | $CH_2ClCOOH$ | 2,9 |
| Acide dichloroacétique | $CHCl_2COOH$ | 1,3 |
| Acide trichloroacétique | $CCl_3COOH$ | 0,7 |

| Nom de l'acide | Formule | $K_A$ |
|---|---|---|
| Acide éthanoïque | $CH_3COOH$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Acide propanoïque | $CH_3 - CH_2COOH$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ |
| Acide méthylpropanoïque | | $1,4 \cdot 10^{-5}$ |

| Base conjuguée | Formule de l'acide | $pK_A$ |
|---|---|---|
| $NH_3$ Ammoniac | $NH_4^+$ | 10,6 |
| $CH_3NH_2$ Monométhylamine | $CH_3NH_3^+$ | 10,7 |
| $(CH_3)_2NH$ Diméthylamine | $(CH_3)_2NH_2^+$ | 9,8 |
| $(CH_3)_3N$ Triméthylamine | $(CH_3)_3NH^+$ | 11,0 |
| $(C_2H_5)_3N$ Triéthylamine | $(C_2H_5)_3NH^+$ | 10,6 |
| $C_6H_5NH_2$ Aniline | $C_6H_5NH_3^+$ | 4,6 |

Les acides forts sont totalement ionisés en solution aqueuse. L'équilibre est donc complètement déplacé vers la droite :

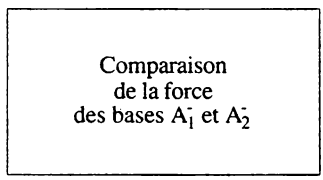



Une constante $K_A$ ne peut donc être définie mathématiquement pour ces acides. Cela ferait en effet intervenir une concentration au dénominateur de la fraction :

$$K_A = \frac{[A] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

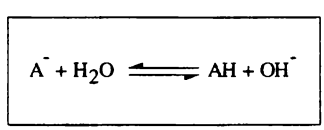
Comme la concentration en AH n'est pas tout à fait nulle, la constante $K_A$ doit être considérée comme étant *infiniment grande*. On ne peut donc établir une comparaison entre leurs $pK_A$. L'ensemble paraît fort en solution aqueuse.

Considérons le cas des bases faibles. Celles que nous avons étudiées étaient soit des molécules, soit des anions.




La première base est plus forte que la seconde si, à concentrations égales dans l'eau, celle-la génère un plus grand nombre d'ions $OH^-$ que celle-ci.

L'équilibre sera donc plus déplacé vers la droite pour la première base que pour la seconde :




Une base est d'autant plus forte que le $pK_A$ de son acide conjugué est plus grand, à savoir que son acide conjugué est plus faible.

Les bases fortes réagissent quantitativement avec l'eau en produisant des ions $OH^-$. On peut dire que l'eau nivelle également les bases fortes.

Qu'est-ce alors que l'acide conjugué d'une base forte? Considérons $C_2H_5OH$. S'il fait preuve d'une certaine acidité en solution aqueuse, il va réagir avec l'eau par cet équilibre :

$$C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H_3O^+$$

Nous voyons que sont apparus des ions $C_2H_5O^-$. Ce qui n'est pas possible puisqu'ils sont totalement détruits par l'eau. Ainsi, $C_2H_5OH$ est un acide de force nulle.

Les indicateurs colorés méritent un complément, car ils sont des acides ou des bases faibles. L'hélianthine, par exemple, molécule organique complexe, déploie, en milieu très acide, la structure d'un acide faible, notée InH, dont les solutions sont rouges. Les ions $OH^-$ présents dans l'eau, lorsqu'ils se trouvent en milieu basique, s'emparent du proton de la molécule InH. L'indicateur se transforme alors en sa base conjuguée $In^-$, dont les solutions sont jaunes.

L'indicateur change de teinte parce que sa forme acide InH et sa forme basique $In^-$ ont des couleurs qui ne sont pas les mêmes.

En réalité, il y a coexistence entre les formes acide et basique, avec une plus grande présence de l'une ou l'autre des espèces selon le pH. Cela vient de l'équilibre d'ionisation de l'indicateur par l'eau :

$$\boxed{InH} + H_2O \rightleftharpoons \boxed{In^-} + H_3O^+$$

**forme acide** (rouge pour l'hélianthine)

**forme basique** (jaune pour l'hélianthine)

Quand les concentrations des espèces InH et $In^-$ sont égales, une couleur apparaît, qui provient de la superposition des teintes acide et basique : la *teinte sensible.* Celle-ci est atteinte lorsque le pH du milieu égale le $pK_A$ de l'indicateur.

Lorsque l'espèce $In^-$ est prédominante par rapport à l'espèce InH, on obtient la *teinte basique.* La zone de virage s'étend sur une unité de pH de part et d'autre du $pK_A$ de l'indicateur. Pratiquement, la largeur de la zone de virage est souvent inférieure à deux unités de pH. Cela provient du fait que notre oeil n'est pas sensible de la même façon aux deux couleurs de l'indicateur. Ainsi, pour l'hélianthine, la zone de virage se situe entre les pH 3,1 et 4,4, alors que le calcul prévoit pour limites 2,5 et 4,5.
Certains acides organiques faibles peuvent être fortement colorés et leurs formes ionisée et non ionisée sont de couleurs très différentes. Leur rapport pourra être déterminé par spectrophotométrie. Dans la mesure où le $pK_A$ du colorant est connu, son introduction dans la solution, en très faible quantité pour ne pas altérer le pH, permettra d'évaluer celui-ci par spectrophotométrie, ou simple colorimétrie. Cette méthode se révèle fort efficace pour chiffrer l'acidité des mélanges très acides (ou très alcalins), car la notion de pH perd toute signification et, de toute façon, sa mesure y devient impossible.

Pour de telles solutions, on a introduit la fonction d'acidité Hammett, définie de la même manière que le pH. Cette grandeur mesure l'aptitude du milieu à échanger des protons.

# CHIMIE MINÉRALE

■

# CHIMIE MINÉRALE

De nombreuses sciences, et en particulier la chimie, permettent de lutter contre ce terrible fléau qu'est la famine qui fait des ravages dans de nombreux pays en voie de développement. Elle a de multiples causes, dont la croissance démographique incontrôlée ou les rendements agricoles insuffisants. Ceux-ci sont améliorés par l'utilisation de différentes sortes d'engrais.

## Composition élémentaire des végétaux

Une plante est un organisme vivant qui croît grâce à un apport permanent d'énergie et de matière. Le Soleil fournit l'énergie indispensable à la synthèse chlorophyllienne.
Pour ce qui est de la composition de la plante, l'eau représente environ 90 pour 100 de la masse du tissu végétal. Le reste, nommé *matière sèche,* comporte des *éléments plastiques* et des *oligo-éléments.*

Les éléments plastiques (carbone, oxygène, hydrogène, azote, potassium, calcium, phosphore, magnésium ainsi que soufre - par ordre d'importance relative) participent à la formation des tissus végétaux.

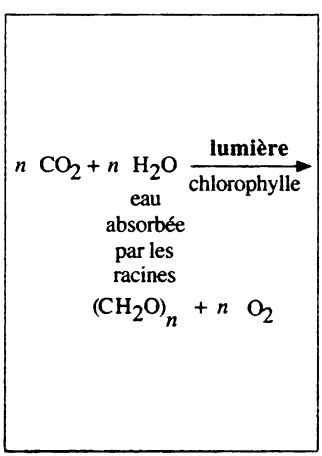
Les oligo-éléments représentent moins de 1 pour 100 de la matière sèche. Ils sont pourtant indispensables à la croissance des végétaux.

En général, on trouve ces oligo-éléments incorporés dans des molécules complexes qui se comportent comme des catalyseurs biologiques : les *enzymes.* Six parmi ces éléments sont essentiels pour la croissance végétale : le bore, le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse et le molybdène. Les oligo-éléments sont présents en faible quantité : des dosages fins montrent que 1 t de

feuilles déshydratées contient de 18 à 36 g d'élément cuivre, de 2 à 4 g d'élément molybdène, de 25 à 60 g d'élément manganèse, etc. Toutefois, le manque d'oligo-éléments est très dommageable.

### Rôle et origine des principaux éléments

Les éléments *carbone*, *hydrogène* et *oxygène* constituent le gros-oeuvre de l'édifice végétal : ils sont assimilés durant la *synthèse chlorophyllienne.*




La plante puise directement ces trois éléments fondamentaux dans l'air et dans l'eau (l'agriculteur n'a donc pas à s'en préoccuper). Et, grâce à la chlorophylle, les plantes métamorphosent en du glucose le dioxyde de carbone de l'air et de l'eau puisée par les racines. On peut considérer ce produit comme la plaque tournante de la chimie cellulaire, puisqu'il sert de matière première pour la biosynthèse de l'amidon, de la cellulose, des corps gras et des protéines que contient la plante.

L'*azote* est l'un des constituants essentiels de la matière vivante, végétale ou animale : il est un des éléments constitutifs des acides aminés qui, par condensation, donnent des protéines. L'azote favorise la multiplication cellulaire des tissus végétaux et des chloroplastes : c'est donc un facteur de rendement et d'abondance foliacée.

L'atmosphère terrestre comprend 79 pour cent (en

volume) de diazote. L'élément azote ne constitue pas un frein pour la croissance des végétaux. Il n'en est rien : les légumineuses mises à part, les plantes ne peuvent absorber directement le diazote de l'air. En revanche, elles peuvent assimiler l'élément azote des ions nitrate dont l'origine est atmosphérique. Les oxydes d'azote qui se trouvent dans l'atmosphère se transforment peu à peu en acide nitrique que les pluies entraînent jusqu'au sol. Ils proviennent également du recyclage des matières organiques : par des microorganismes, les protéines végétales et animales se décomposent pour donner du diazote, qui retourne dans l'atmosphère et des ions nitrate. C'est le *cycle de l'azote.*

L'ammoniac a trouvé l'un de ses plus larges débouchés dans la fabrication de l'acide nitrique par oxydation sur catalyseur au platine, suivie d'une postoxydation du bioxyde en peroxyde, puis d'une hydratation. L'acide nitrique est utilisé pour la fabrication de nombreux engrais; le plus important est le *nitrate d'ammonium* . Avec l'acide nitrique, on peut également produire du *nitrate de calcium* , par action de l'acide sur le calcaire.

L'élément *phosphore* sert de *vecteur d'énergie* dans les cellules des organismes vivants. Présent dans le sol sous forme d'ions phosphate, hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate, il est pris en compte par les agronomes et les marchands d'engrais sous la forme de son oxyde $P_2O_5$.

L'élément potassium se trouve à l'état d'ion libre $K^+$ dans les sucs. Indispensable à l'assimilation chlorophyllienne, il protège aussi les plantes contre la sécheresse en contrôlant l'évapo-transpiration.

La quasi-totalité de la production d'engrais est réalisée sous forme de chlorure de potassium qui est utilisé

directement ou en mélange dans les engrais composés ou complexes. Néanmoins, une partie est transformée en sulfate de potassium soit par attaque sulfurique du chlorure, soit par échanges des bases avec le sulfate de magnésie.

L'élément *soufre* est une partie constitutive des acides aminés soufrés. Il est tout à fait nécessaire à la culture de plantes comme le colza, la luzerne et le soja.

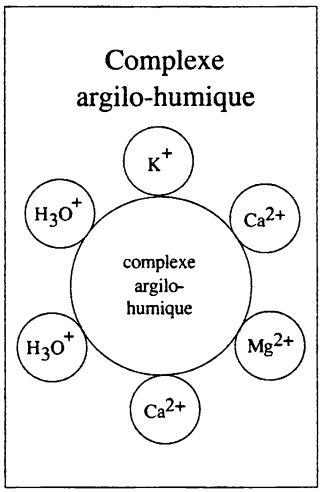
Les éléments *calcium* et *magnésium* se rencontrent dans toutes les plantes : celles-ci ont besoin des ions calcium pour leur développement, et de magnésium, indispensable à la synthèse de la molécule de chlorophylle.

### Composition du sol

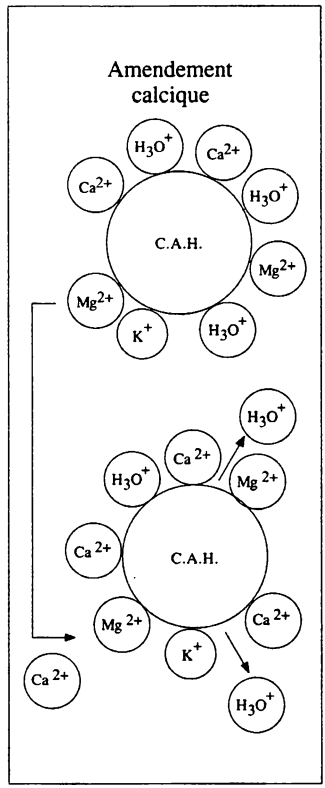
Les plantes, lorsqu'elles croissent, étirent leurs racines dans la couche superficielle de la terre, que l'on nomme *sol* ou *terre arable.*
Cette partie de la terre provient de la lente transformation de la *roche-mère* sous l'action du mauvais temps, par exemple. La terre arable est un milieu très poreux formé pour la plus grande part d'air, d'eau ainsi que des matières minérales et organiques

C'est la lente décomposition des déchets végétaux et animaux qui génère la matière organique ; elle est essentiellement constituée par l'*humus.*

La matière minérale contient d'abord du sable, de l'argile et du calcaire. L'argile et l'humus, en suspension dans le sol, constituent des amas de molécules et d'ions appelés *micelles.* Celles-ci, à la charge électrique globale négative, s'entourent de cations. Argile, humus et ions constituent le *complexe argilo-humique C.A.H.*




Le complexe argilo-humique engrange des cations et certains anions apportés par les engrais ou extraits de la roche-mère. Ce qui empêche les ions d'être entraînés par les eaux. Aussi les ions peuvent-ils être fixés par les plantes. Donc, la qualité d'un sol et l'efficacité d'un engrais dépendent, pour la plus grande part, de l'état du complexe argilo-humique. Si ce complexe fixe aisément les ions phosphate, il ne peut retenir les ions chlorure et nitrate qui sont alors drainés par les eaux de pluie.




La *fertilisation* est une nécessité. Elle représente l'ensemble des techniques qui concernent l'apport de matières destinées à maintenir ou alors à augmenter la fertilité d'un sol. Généralement, on fait la distinction entre les *amendements,* calciques et organiques, qui

jouent un rôle sur le comportement physique de la terre, et les engrais qui servent à améliorer l'alimentation des cultures et qui contiennent des éléments essentiels (azote, phosphore, potassium), des éléments secondaires (soufre et magnésium), des éléments mineurs (ou oligo-éléments).

Le but de la *fumure minérale* est de fournir les compléments nécessaires à une terre incapable d'assurer par elle-même une nutrition de la plante menant au rendement maximal.
Dans la majeure partie des sols pauvres, la quantité optimale d'engrais à apporter à une culture est généralement supérieure à la quantité exportée par la récolte ou perdue par drainage. Ce qui entraîne une accumulation progressive dans le sol de résidus de fumure.

Les éléments nutritifs présents dans le sol sous forme de cations, bien retenus par l'argile et les composants humides, migrent peu en profondeur, sauf dans les sols sableux ou les sols peu argileux et peu épais, particulièrement sensibles au lessivage. S'il s'agit d'argiles altérées, le potassium (éventuellement l'ammonium) peut passer en des sites moins accessibles aux échanges (rétrogradation).

Dans le sol, le comportement du phosphore est variable. Très fortement retenu dans les sols contenant beaucoup d'hydroxydes de fer et d'aluminium (en particulier sols ferrallitiques ou latéritiques), il est nettement plus mobile et demeure très assimilable dans les sols riches en calcium.
Dans les terres calcaires, il passe sous des formes progressivement insolubles (apatitiques).

### Les engrais azotés

Le problème du maintien de leur assimilation se pose d'une façon différente de celle du phosphore. En ce

qui concerne les pertes, les nitrates et l'urée sont aisément lessivés, tandis que l'azote ammoniacal est retenu par le pouvoir absorbant du sol. Les pertes par dénitrification paraissent faibles, mais la volatilisation de l'azote ammoniacal peut se révéler importante en sol calcaire.

Toutes les formes d'azote présentes dans le sol font partie d'un cycle d'évolution précis. Ce cycle les fait passer, plus ou moins rapidement, par l'intermédiaire des microbes, de formes minérales à des formes organiques et inversement, évolution que l'on est capable d'orienter par les techniques culturales. Ce cycle peut grandement changer la susceptibilité au drainage de l'azote non consommé par les plantes.

On classe les engrais azotés suivant la forme sous laquelle l'élément azote y est présent.

Les *engrais nitriques* sont utilisés essentiellement pour des épandages en cours de végétation. Tous ces engrais contiennent :

Ion nitrate : $NO_3^-$
mais aussi :
Nitrate de sodium : $NaNO_3$
Nitrate de calcium : $Ca(NO_3)_2$

L'action des engrais nitriques est rapide puisque l'ion nitrate est immédiatement assimilable par les plantes.

Prenons cet exemple : les nombres entre parenthèses indiquent les pourcentages rn masse de l'élément N engagé sous forme de ion nitrate. Ainsi, l'indication 16 pour 100 signifie que pour 100 kg d'engrais, il y a 16 kg d'élément azote sous forme nitrate :

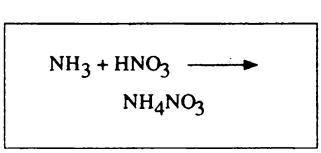
$NaNO_3$ (16 %);

$Ca(NO_3)_2$ (15 à 16 %);

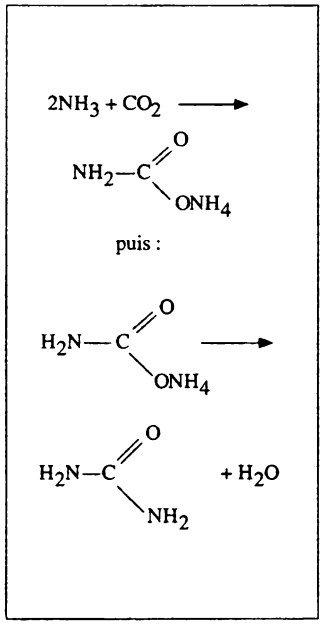
$Mg(NO_3)_2$ (13 à 15 %).

Les *engrais ammoniacaux* sont des engrais de fond, c'est-à-dire dont l'action n'est pas immédiate. Ils deviennent efficaces dès que l'activité biologique du sol assure une bonne nitrification, à savoir une transformation des ions ammonium en ions nitrate sous l'action des ferments nitreux et nitriques. En réalité, certains de ces engrais n'apportent pas directement l'ion ammonium, mais le génèrent rapidement dans le sol où il va se fixer sur le complexe argilo-humique.

Les engrais *ammoniaco-nitriques* ou *ammonitrates* sont essentiellement constitués de nitrate d'ammonium. On l'obtient par l'intermédiaire d'une réaction de l'acide nitrique avec l'ammoniac :

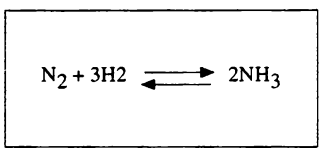



L'*urée* est une substance organique naturelle que l'on trouve dans l'urine des mammifères. On l'obtient de façon industrielle à partir de l'ammoniac et du dioxyde de carbone :



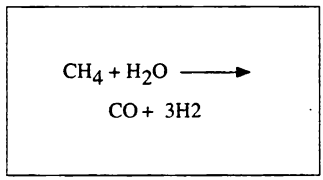

Outre son utilisation comme engrais, l'urée est une matière première importante de l'industrie des résines, et elle est incorporée directement à certains aliments du bétail pour être finalement transformée en viande (protéines).

Tous les engrais azotés sont fabriqués à partir du diazote de l'air. La première étape est la synthèse de l'ammoniac :




Retenons que 80 à 90 pour 100 de l'ammoniac produit sont utilisés comme engrais, soit directement sous forme de sels d'ammonium, sulfate, phosphate, soit après transformation à l'état de sels de l'acide nitrique (nitrate d'ammonium, nitrate de potassium) ou alors d'urée.
On a même mis au point l'utilisation directe de solutions aqueuses d'ammoniac et d'ammoniac liquide ; il est alors enfoui à 10 cm dans le sol où il se volatilise et se fixe sur l'humus : c'est la *nitrojection.*

Le dihydrogène provient de la conversion, à la vapeur d'eau, du gaz naturel ou des naphtas :

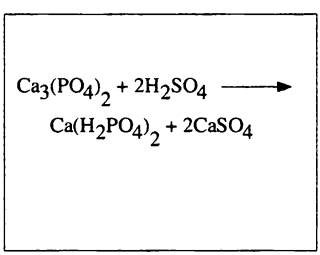



Les *engrais phosphatés* proviennent exclusivement des phosphates naturels que l'on trouve dans certains pays. Les gisements de phosphate sont principalement constitués de phosphates de calcium, de chloroapatite, de fluoroapatite, de phosphate tricalcique, etc.

La solution la plus simple de la fertilisation phosphatée consiste à employer directement en culture des phosphates naturels moulus : un broyage très poussé a permis d'augmenter leur efficacité. Ce qu'on va aussi réaliser avec le traitement thermique.

Les engrais phosphatés sont malheureusement peu solubles dans l'eau. Il est donc nécessaire de les transformer en dérivés plus solubles. Nous nous limite-

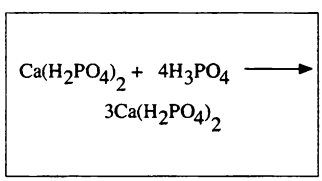
rons à étudier les *superphosphates,* très solubles dans l'eau et bien assimilés par les plantes.
On a constaté que l'utilisation, comme matière première, de phosphates de teneurs plus élevées - que le minerai soit lui-même de plus haute teneur ou qu'on l'ait enrichi par des techniques de concentration, telle la flottation -, a permis de porter de 18 à 20 pour 100 la teneur du superphosphate ordinaire.
On l'obtient par la réaction :




Néanmoins, la recherche d'un produit à plus haute concentration a conduit à attaquer les phosphates naturels tricalciques par l'acide phosphorique. Lui-même est obtenu par l'attaque à fond de ces phosphates par l'acide sulfurique, suivie de filtration.

Un autre processus de fabrication de l'acide (acide de four) consiste dans la production de phosphore au four électrique par chauffage à 1 500 °C d'un mélange de phosphate de calcium, de silice et de charbon ; l'acide résulte d'une hydratation ultérieure.

Le phosphate obtenu porte le nom de superphosphate concentré (ou superphosphate triple), par la réaction :




Sauf pour l'acide au four, la fabrication de ces superphosphates implique l'utilisation de quantités très importantes de soufre. C'est pourquoi on essaie de développer la production de l'acide phosphorique par voie thermique.

L'ensemble des engrais simples phosphatés est complété par des quantités restreintes de phosphate bicalcique ou phosphate précipité. La fabrication comporte une attaque chlorhydrique des phosphates naturels, suivie d'une précipitation par un lait de chaux. L'acide chlorhydrique doit être assez bon marché : c'est le cas de l'acide résiduaire de la fabrication du sulfate de potassium par attaque du chlorure par l'acide sulfurique.

La teneur en carbone d'un engrais phosphaté n'est pas donnée par le pourcentage (en masse) de phosphore, mais par le pourcentage (en masse) d'oxyde de phosphore $P_2O_5$ qui, s'il était substitué à l'engrais, donnerait la même quantité d'élément phosphore. C'est ainsi que 100 kg d'engrais à la spécification commerciale en phosphore est 18 comportent une masse de phosphore égale à celle contenue dans 18 kg de $P_2O_5$ , soit :

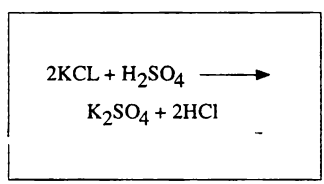
$$\frac{18 \times 2 \times M_P}{M_{P_2O_5}} = \frac{18 \times 2 \times 31}{142} = 7{,}8 \text{ kg}.$$

Les engrais potassiques ont tous pour origine l'exploitation de gisements de sels qui se sont constitués durant l'évaporation de lagunes durant les temps géologiques.
Ces engrais génèrent l'ion $K^+$ qui, après fixation sur le complexe argilo-humique, est immédiatement assimilable. Ils proviennent tous du même minerai, la *sylvinite,* qui est un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.
La présence de l'élément sodium n'est en général pas souhaitée dans un engrais. Il faut alors séparer le chlorure de potassium du chlorure de sodium et des autres composés insolubles.

Deux méthodes sont utilisées aujourd'hui.

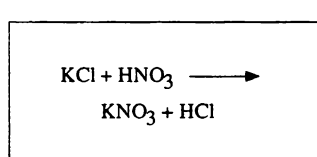
Le *procédé thermique* consiste à dissoudre le minerai dans une solution bouillante déjà saturée en chlorure de sodium. Le chlorure de potassium, plus soluble dans l'eau que le chlorure de sodium se dissout. On sépare le solide restant, et l'on refroidit la solution. Le chlorure de potassium, nettement moins soluble à froid qu'à chaud, cristallise au cours du refroidissement. Le chlorure de sodium, à la solubilité aussi grande à froid qu'à chaud, demeure en solution.

Le *procédé par flottation* est moins coûteux en énergie. La sylvinite, finement broyée, est mise en suspension dans une solution saturée, froide, de chlorure de sodium. Si l'on ajoute une résine adéquate, on enrobe sélectivement les grains de chlorure de potassium. Une bonne injection d'air dans la solution les gonfle comme des bouées. Le chlorure de potassium, alors, surnage. Il suffit alors de le recueillir.
Le chlorure de potassium est l'engrais potassique le plus utilisé. Toutes les plantes et toutes les terres peuvent le recevoir, mis à part les cultures qui craignent un excès d'ions chlorure comme le tabac ou le haricot.
On obtient cet engrais par attaque de l'acide sulfurique sur le chlorure de potassium :




Cet engrais apporte l'élément soufre et n'a point d'élément chlore. Il très recommandé pour les cultures dont on recherche la qualité.

De la même façon, on prépare le nitrate de potassium par réaction de l'acide nitrique sur le chlorure de potassium :



La richesse en potassium d'un engrais potassique est donnée par le pourcentage (en masse) d'oxyde de potassium qui, s'il remplaçait l'engrais, donnerait la même quantité d'élément potassium.
C'est ainsi que 100 kg d'engrais dont la spécification commerciale en potassium est 24 contiennent une masse de potassium égale à celle contenue dans 24 kg d'oxyde de potassium, soit :

$$\frac{24 \times 2 \times M_K}{M_{K_2O}} = \frac{24 \times 2 \times 39}{94} = 19{,}9 \text{ kg}$$

Les *engrais composés* sont soit des mélanges d'engrais simples compatibles, soit des produits résultant d'une véritable fabrication comprenant des réactions chimiques. Ils comportent au moins deux ou trois éléments fertilisants (azote, phosphore ou potassium). Les engrais de combinaison, souvent appelés engrais complexes, correspondent à une combinaison chimique faisant intervenir au moins deux éléments fertilisants.

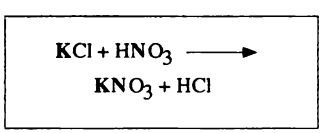
Ces engrais composés sont *binaires* s'ils ne contiennent que deux des trois éléments ; *ternaires,* s'ils les contiennent tous. Une grande partie résulte de la substitution de l'acide nitrique à l'acide sulfurique dans l'attaque des phosphates naturels. Le calcium génère du nitrate de calcium dont l'eau est difficile à éliminer ; il est donc nécessaire soit de le cristalliser à froid et de l'extraire par filtrage, soit de le décomposer en ajoutant de l'acide sulfurique ou carbonique suivi d'une neutralisation de l'acide nitrique libre par l'ammoniac. On ajoute à ce produit des sels de potassium pour obtenir des composés ternaires.

**Principaux engrais**

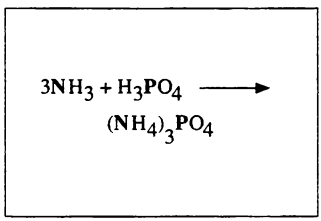
Sulfate d'ammonium
Nitrates de calcium ou de sodium
Ammonitrates
Urée
Ammoniac anhydre
Solutions azotées
Superphosphate normal
Superphosphate triple
Scories de déphosphoration
Phosphates naturels moulus
Chlorure de potassium
Sulfate de potassium
Engrais complexes
Engrais de mélanges

On obtient les engrais binaires complexes à partir d'une réaction qui se produit entre deux engrais simples. Ainsi :

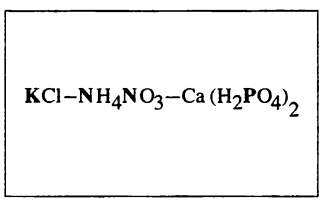
– le nitrate de potassium est obtenu par la réaction :




- le phosphate d'ammonium provient de la réaction :




Parmi les engrais ternaires, figurent soit des mélanges, soit des complexes. Voici l'un des mélanges les plus connus :




On obtient les complexes, en général par attaque du phosphate naturel, broyé, par de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et de l'ammoniac.

Les engrais organiques, pour avoir une efficacité fertilisante, ont besoin d'organismes vivants décompo-

seurs afin de parvenir à la *minéralisation,* la seule forme assimilable par les végétaux.

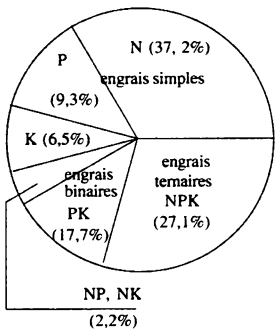
L'urée, que nous avons déjà étudiée, est aujourd'hui synthétisée à partir de l'ammoniac et du dioxyde de carbone. Dans le sol, les microorganismes transforment l'urée en ions nitrate, notamment.

Les autres engrais organiques sont des produits naturels ; ainsi, les fumiers, lisiers et purins, à base d'excréments d'animaux. Non seulement ils fertilisent le sol, mais ils reconstituent aussi l'humus.
Les engrais verts sont enfouis dans le sol pour en accroître la fertilité. On emploie souvent les légumineuses qui, par leurs bactéries symbiotiques, peuvent fixer le diazote de l'air.

Les engrais, évidemment, jouent un rôle important dans l'économie. La consommation mondiale se traduit en centaines de millions de tonnes d'éléments fertilisants. Si l'on compare les productions des continents et leur consommation, des déficits importants des premières apparaissent, précisément dans les pays qui consomment peu et sont obligés de s'approvisionner auprès d'usines très éloignées. Les frais de transport grèvent lourdement ces produits : c'est l'un des principaux obstacles à l'emploi d'engrais dans les pays en voie de développement. Mais il y a aussi les prix des produits tropicaux qui sont à des niveaux trop bas pour que la fumure soit partout rentable. Enfin, il est nécessaire de développer la formation technique des agriculteurs de ces régions pour que les méthodes modernes d'agriculture soient appliquées.

Diverses études très poussées cherchent à résoudre le problème de l'approvisionnement des pays lointains.

Répartition des 15 millions de tonnes d'engrais utilisés en 1985-1986




## L'ammonification

Les matières organiques qui demeurent, animales et végétales, subissent dans la nature des transformations plus ou moins poussées, sous l'action des microorganismes des sols et des eaux. Ces transformations peuvent mener à la formation de matières colloïdales noirâtres, terreau ou humus, souvent riches en débris presque pas décomposés : il s'agit de l'*humification*. Elles peuvent également atteindre une minéralisation complète des résidus organiques, qu'ils soient frais ou qu'ils aient été préalablement humifiés.

Pour ce qui est des protéines, macromolécules azotées omniprésentes dans les cellules et les tissus, la transformation en matières minérales est nommée ammonification, car elle a pour terme l'ammoniac $NH_3$.

Pour de nombreux êtres vivants, l'azote est assimilable sous la forme ammoniacale : ainsi récupéré par les synthèses biologiques, il participe à la naissance de nouvelles protéines. La production de celles-ci est indispensable à l'entretien de la chaîne trophique qui nous mène des plantes aux animaux, transformateurs de matière organique végétale. L'ammonification fait donc obligatoirement partie du cycle que suit l'azote dans la nature. L'ammoniac provenant de la protéolyse des

organismes morts permettra la protéosynthèse chez les vivants, directement ou indirectement.
C'est pourquoi, la masse de matière organique qui peut être élaborée est proportionnelle au taux d'ammoniac disponible, et découle de la rapidité et de l'intensité de l'ammonification.

Bien qu'un processus photochimique puisse contribuer, dans les eaux, à assurer l'ammonification, celle-ci est d'abord de nature biologique, tout au moins dans les sols. La démonstration provient de la sensibilité du phénomène vis-à-vis des facteurs qui limitent la vie et par l'isolement des germes responsables.
La propriété de détacher la fonction amine des aminoacides, provenant de l'hydrolyse des protéines, est d'ailleurs une faculté métabolique courante chez les microorganismes.

Pour les sols, l'identification de la microflore n'est pas du tout aisée : soit on isole des souches dont on teste *in vitro* le pouvoir ammonificateur, qui n'est pas forcément équivalent dans la nature ; ou alors, on stimule *in situ* les germes éventuellement spécialisés dans l'ammonification - sans que la méthode des cultures pures, qui ne peut être appliquée aux associations microbiennes -, puisse donner la preuve de cette spécialisation. Les résultats sont donc étroitement dépendants des modalités expérimentales.

En culture, les conditions favorables aux ammonificateurs des sols sont une température de 30 °C et une hydratation à 60 pour 100 de la capacité de rétention de la terre. Ce qui est une preuve de bonne aération. Des conditions idéales qui sont loin d'être réunies dans les milieux naturels très divers où se déroule l'ammonification. Il se peut même qu'en certains biotopes elles auraient plutôt un effet inhibiteur.
Le taux d'ammonification

dépend surtout de la composition des matières organiques qui sont minéralisées. Dans les sols, les variations de température et d'humidité influent directement sur l'activité de la microflore. En outre, la texture et la structure du sol jouent leur rôle : une terre riche en colloïdes agglomérés en agrégats grumeleux stables offre à l'ammonification le meilleur substrat. Et l'ammoniac constitué a tendance à se fixer facilement sur les complexes argilo-humiques ou les acides libres.

L'ammoniac ainsi formé peut être assimilé par les plantes. Puis les modalités de la minéralisation de l'azote organique furent précisées par la mise en évidence de la formation des nitrates, autre forme d'azote minéral assimilable.

On comprit alors qu'un cycle biogéochimique de l'azote passait tout le temps de la forme organique à la forme minérale et vice versa. Les difficultés naissent si l'on veut passer de la théorie à la pratique.

La production d'ammoniac, mesurée par unité de temps et de masse organique transformable, ne correspond que très peu au taux d'azote minéral réellement utilisable par les cultures. Une partie se dissipe en effet dans l'atmosphère, une autre est immédiatement réutilisée par la microflore, ce qui provoque une perte d'azote minéral. L'ammoniac peut aussi, par oxydation, en particulier biologique, se transformer en nitrites et nitrates que l'on peut utiliser à court terme seulement. Les nitrates, par ailleurs, peuvent être réduits en ammoniac lors du métabolisme des hydrates de carbone.

Ainsi, les bilans agronomiques ou écologiques ne peuvent mentionner que l'azote minéral global, voilant la complexité des phénomènes minéralisateurs. Et leur méconnaissance a été à l'origine de déboires dans des essais de fertilisation.

# ELECTROCHIMIE

■

# ELECTROCHIMIE

Cette branche de la science et de la technique traite des relations entre les réactions chimliques et le passage d'un courant électrique, c'est-à-dire la quasi-totalité de la chimie si l'on tient compte de la distribution des charges électriques au sein des structures de la matière.

Dans les premières cellules électriques (cellules galvaniques ou voltaïques), les réactions chimiques servaient à produire de l'électricité. Les dispositifs où se produit le mécanisme opposé, c'est-à-dire où l'électricité est utilisée pour engendrer des réactions chimiques, sont des cellules électrolytiques. En étudiant les phénomènes qui se produisent entre l'électrode (le métal) et l'électrolyte (la solution), on eut la possibilité d'expliquer et de mesurer les relations existant entre l'énergie chimique et l'énergie électrique.

Au sens étroit du terme, l'électrochimie comporte deux disciplines assez distinctes. D'une part, l'électrochimie aux électrodes, qui est celle des interphases électrode-solution. Elle étudie les réactions qui se produisent aux interphases et la structure proprement dite de la surface. D'autre part, l'électrochimie "ionique" qui étudie les solutions et, à l'inverse de la première, laisse de côté les réactions pour décrire plus précisément les états d'équilibre.

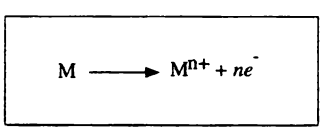
Un métal plongé dans une solution ionisante qui, par hypothèse, n'est pas elle-même ionisée, ni susceptible de réaction avec le métal de l'électrode, libère, par diffusion dans la solution, des ions chargés positivement :

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$

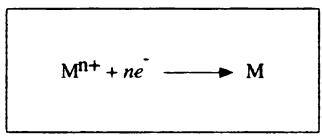
Ici, n est l'électrovalence de l'ion, $e^-$ le symbole de l'élec-

tron. Les électrons demeurent dans l'électrode. Les ions libérés, retenus au voisinage de l'électrode par attraction électrostatique, forment une couche concentrée qui limite la diffusion. Le passage en ions aboutit à un équilibre. Il se crée entre l'électrode et son voisinage une différence de potentiel : E = potentiel du métal.

Cet équilibre peut être rompu si on relie l'électrode à un circuit électrique qui permet ou engendre une migration des électrons dans un déplacement de l'équilibre. Si les électrons qui sont en excès dans le métal de l'électrode peuvent s'échapper dans un circuit extérieur, l'attraction électrostatique est moindre, la diffusion reprend, le métal se dissocie :




C'est la dissolution anodique. Si l'on apporte des électrons au métal de l'électrode, ils sont capables de passer dans la solution et de neutraliser les ions métalliques :




La diffusion n'a pas lieu ; c'est l'immunité cathodique.

A l'équilibre, il existe une différence de potentiel entre l'électrode et son voisinage. Sa valeur dépend des conditions expérimentales. Pour contourner cette difficulté, on place l'électrode dans une solution contenant déjà des ions.

On impose ainsi une grande valeur à la concentration en ions métalliques, à l'influence dès lors prépondérante. On a pu, par des calculs de thermodynamique, dans ces conditions, donner une expression de cette différence de potentiel (la formule ci-dessous est valable à 18 °C) :

$$E = E_o + \frac{0{,}058}{n} \log [M^{n+}]$$

Pour ce qui ressort du comportement des gaz traversés par un courant électrique, son étude ne fait vraiment partie de l'électrochimie que si l'on considère des processus de nature chimique (séparations, synthèses, dégradations) précisément caractérisés.
Lorsqu'on est en présence de *décharge "luminescente"*, l'ionisation, assez faible du point de vue énergétique, détermine la constitution d'ions gazeux et d'électrons thermiques. Les nouvelles espèces ainsi formées peuvent agir entre elles pour redonner les produits initiaux ou générer des produits nouveaux.
Une application en est la synthèse de l'hydrazine $N_2H_4$ à partir d'ammoniac préalablement dissocié :

$$NH_3 \rightarrow NH_2 + H\cdot$$

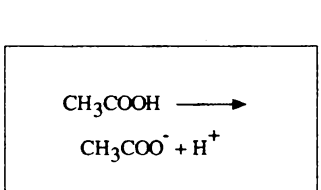
Les comportements diélectriques et conducteurs des solides font essentiellement partie du domaine de la physique. Il en va de même pour les semi-conducteurs, bien que certaines de leurs caractéristiques (distribution de la charge d'espace, effets de champ) aient des ressemblances avec leurs équivalents électrochimiques (atmosphères ioniques, double couche). De véritables transformations "chimiques" produites par le passage du courant peuvent se produire quand celui-ci élève la température à une valeur telle qu'il y a réaction. Et également lorsque des composés plus ou moins poreux ou conducteurs se trouvent dans une solution d'électrolyte.

Les liquides, malgré leur fluidité, sont plus proches des solides que des gaz. Ce qui est démontré par la ressemblance de quelques-unes de leurs propriétés (chaleur spécifique, viscosité, spectre de Raman ou rayons X).

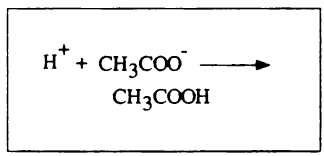
Si les molécules sont symétriques, leur disposition cor-

respond à un empilement de sphères qui interagissent sous l'effet de forces de dispersion. Si elles sont polaires, il y a interaction entre les champs électriques ; la structure dépend fondamentalement de la géométrie de la molécule, rapportée à son dipôle, et de la valeur de celui-ci.

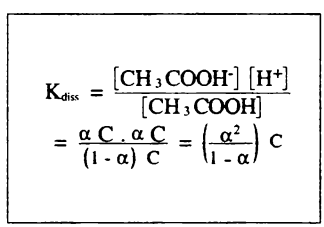
En ce qui concerne l'interaction ion-ion, des méthodes expérimentales très précises ont clairement démontré le fait que l'individualité des ions a tendance à s'atténuer quand leur concentration se trouve augmentée.
Les très grandes variations de conductivité électrique par rapport à la nature de l'électrolyte dissous ont généré la théorie de la dissociation. Ainsi, l'acide acétique, dès sa dissolution dans l'eau, tend à se dissocier selon la réaction :




Les ions acétate et hydrogène produits tendent inversement à se recombiner pour générer de l'acide acétique non dissocié :




La rapidité des réactions devient rapidement égale ($\alpha$ est la fraction d'acide dissocié) et les concentrations sont alors générées par la relation d'équilibre de dissociation :




C'est la concentration totale en acide acétique ; K est essentiellement dépendant de la température et du pouvoir dissociant du solvant.
Néanmoins, l'augmentation de la concentration des élec-

trolytes forts est accompagnée d'effets incompatibles avec cette théorie. Ces effets proviennent essentiellement du fait que les distances interioniques deviennent suffisamment petites pour que s'installe une interaction électrostatique. Chaque ion s'entoure alors de préférence d'ions de charge opposée.

Du fait du mouvement brownien, une "atmosphère ionique" apparaît, qui, en conférant à la distribution des particules un ordre qu'elle n'avait pas à dilution infinie, a tendance à dévaluer le niveau énergétique de l'ion *i* qui est considéré, et à lui donner un coefficient d'activité $f_i$ inférieur à l'unité. La première théorie qui se tenait consistait à calculer le coefficient d'activité moyen en évaluant le travail d'interaction électrostatique. Cette théorie est fondée sur les hypothèses suivantes : la dissociation est totale, le solvant est un continuum de constante diélectrique semblable en tous points, les interactions entre ions suivent la loi de Coulomb, les ions sont assez petits pour que leur taille très peu importante devant celle de leur propre atmosphère. Ainsi :

$$\log f\pm = -a\, Z_+ Z_- \sqrt{\mu}$$

$Z_+$ et $Z_-$ sont les charges électriques des deux ions et $\mu$ la force ionique, soit :

$$\mu = \tfrac{1}{2} \sum_i Z_i C_i^2$$

*a* étant un facteur qui dépend de la constante diélectrique et de la température. Quand la solution cesse d'être suffisamment diluée, l'atmosphère ionique se comprime au point que l'on doit tenir compte de la distance moyenne d'approche des ions.

L'interaction ion-solvant est un phénomène appelé "solvation". Il est essentiellement provoqué par l'action du champ électrique créé par l'ion sur son entourage. On vient à penser toutefois qu'un tel modèle est insuffisant dans la mesure où l'interaction avec la structure du solvant est laissée de côté. On tend à organiser à l'heure actuelle une répartition des ions en classes. On distingue ainsi :

- les ions de charge superficielle élevée, qui sont entourés d'une coque d'hydratation primaire très stable. Celle-ci est plus ou moins prolongée par une coque "secondaire" plus lâche ; il est même possible qu'elle soit plus ou moins désorganisée si elle ne s'adapte pas à la structure propre du solvant ;

- les ions volumineux, qui ne peuvent organiser l'eau à leur profit et qui ont tendance à en briser la structure originelle ;

- les ions s'accordant avec les amas, tout en renforçant leur stabilité (tétra-alkylammonium).

L'évolution des théories se poursuit de façon active, et suit différentes voies qui ont de plus en plus tendance à s'interpénétrer : recours à la mécanique statistique, prise en considération de nouveaux facteurs déterminants, modèles fondés sur l'existence de paires ioniques. Malheureusement, une théorie vraiment satisfaisante devrait être beaucoup plus explicite pour ce qui est de la structure du solvant et des caractéristiques de la solvation. Le dilemme consiste à faire un choix entre des modèles très simplifiés, mais formulables mathématiquement, et des modèles plus exacts et descriptifs.

# NOTIONS GÉNÉRALES

■

### Acide

Tout corps capable de libérer des ions hydrogène, qui donne un sel avec une base et, en solution aqueuse, colore en rouge le papier de tournesol.

### Anion

Ion à charge négative qui, dans une électrolyse, va se déplacer vers l'anode.

### Atome

Particule extrêmement petite, indécelable à l'échelle de l'homme. L'atome est formé d'un noyau chargé d'électricité positive autour duquel gravitent des particules chargées d'électricité négative : les électrons dont la charge totale est, au signe près, égale à celle du noyau.

### Base

Substance capable de céder un doublet électronique et de réagir avec les acides pour former des sels.

### Cation

Le cation est un ion positif qui se porte à la cathode dans l'électrolyse.

### Chaleur latente

La chaleur latente de changement d'état physique d'un corps pur est la quantité de chaleur, ou énergie calorifique, qui est nécessaire pour faire passer 1 kg de ce corps de l'état 1 à l'état 2 (de liquide à solide ou liquide à gazeux, par exemple) à la même température.

### Electron

Particule élémentaire possédant la plus petite charge d'électricité, négative (électron négatif) ou positive (électron positif).

### Elévation de température

L'élévation de température d'une substance correspond à l'augmentation de l'agitation des particules la constituant à l'échelle atomique :

molécules des gaz et des liquides, atomes ou ions des cristaux qui oscillent autour des positions d'équilibre qu'ils occupent dans le cristal.

**Hydrolyse**

C'est une réaction au cours de laquelle une molécule d'eau agit sur un composé pour le couper en deux molécules plus petites.

**Ion**

Atome ou alors groupements d'atomes portant une charge électrique.

**Masse molaire**

La masse molaire d'un corps pur est la masse de 1 mole de ce corps pur. Elle est égale à la somme des moles des atomes contenus dans la formule.

**Mole**

C'est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg de carbone 12. Une mole (mol) contient environ $6 \times 10^{23}$ particules.

**Mole d'atomes d'un élément**

Quantité de matière contenant N atomes de cet élément ; N est le nombre d'Avogadro ($N = 6,02 \times 10^{23}$).

**Molécule**

Ensemble électriquement neutre d'atomes unis les uns aux autres par une liaison chimique.

**Neutron**

Particule élémentaire, électriquement neutre, qui fait partie de tous les noyaux atomiques, sauf du noyau d'hydrogène normal.

**Numéro atomique**

Le numéro atomique d'un élément correspond au nombre d'électrons contenus dans l'atome de cet élément.

**Octet (Règle de l')**

Un atome ou un ion dont le niveau électronique externe comporte huit électrons ou deux pour l'hélium, est très stable. Les atomes tendent à capter des électrons ou à en libérer pour que le dernier niveau comporte 8 $e^-$, formant ainsi des ions négatifs ou positifs suivant le cas. Les atomes mettent aussi des électrons en commun afin de s'entourer d'un niveau stable de 8 $e^-$ pour former des molécules stables.

**Particule**

Une particule est une corpuscule qui entre dans la composition de la matière ou de l'énergie.

**Polymérisation**

Réaction en chaîne au cours de laquelle des molécules non saturées identiques, appelées monomères, s'unissent les unes aux autres grâce à l'ouverture des doubles ou triples liaisons qu'elles contiennent pour former une macromolécule qui est, dans ce cas, un polymère sans qu'il y ait production de corps annexe.

**Proton**

Particule qui fait partie du noyau atomique, de charge électrique positive, égale numériquement à celle de l'électron, mais de masse 1 840 fois plus grande (voisine de celle du neutron).

**Réaction chimique**

Réaction dont l'équation-bilan traduit les modifications que doivent subir les molécules de réactifs pour donner des produits finaux. Elle reflète donc le mécanisme de la réaction qui se fait en une seule étape; généralement, la réaction est consécutive à un choc entre deux particules.

**Vitesse d'une réaction chimique**

La vitesse de transformation d'espèces par une réaction

chimique est très variable selon le système considéré. Il y a des réactions rapides (action d'un acide sur une base), explosives (action du sodium sur l'eau), lentes (formation de la rouille sur le fer), infiniment lentes (action de l'oxygène sur l'hydrogène à froid).

# TABLE DES MATIÈRES

■

**CHIMIE ORGANIQUE** ..... p. 7
Alcanes ..... p. 9
Composés aromatiques ..... p. 17
Pétroles et gaz naturels ..... p. 20
Composés organiques oxygénés ..... p. 24
Estérifications ..... p. 28
Oxydoréduction ..... p. 28
Piles et corrosion ..... p. 33
Stéréochimie ..... p. 36
Acides carboxyliques ..... p. 49
Acides aminés et protéines ..... p. 58

**CINÉTIQUE CHIMIQUE** ..... p. 70
Catalyse ..... p. 78
Mécanismes réactionnels ..... p. 80

**CHIMIE GÉNÉRALE** ..... p. 85
Acides forts et bases fortes ..... p. 93
Notion de couple acide/base ..... p. 98
L'ion ammonium et l'ammoniac ..... p. 110
Les couples acide-base dans l'eau ..... p. 113

**CHIMIE MINÉRALE** ..... p. 119

**ELECTROCHIMIE** ..... p. 139

**NOTIONS GÉNÉRALES** ..... p. 147

Dans la même série :

# Formules de maths

Marabout N° 8027

Dans la même série :

# Formules de physique

Marabout N° 8028

IMPRESSION : BUSSIÈRE S.A., SAINT-AMAND (CHER). — N° 1204
D. L. MARS 1994/0099/142
ISBN 2-501-02077-4
*Imprimé en France*

PARASCOLAIRE
CULTURE GÉNÉRALE

# Formules de chimie

**Enfin rassemblées et faciles à retrouver !**

Toutes les formules **classées** selon les grandes catégories traditionnelles :

- chimie organique
- cinétique chimique
- chimie générale
- chimie minérale
- électrochimie

et **expliquées** dans un ordre logique pour mieux comprendre et apprendre.

**Le bagage scientifique minimal indispensable !**

40 1261 3
9 782501 020770

M 6

Couverture : Jean Verscheure